

Санкт-Петербургский государственный университет

ЛЕВШАКОВА Александра Сергеевна

Выпускная квалификационная работа

Послойный синтез мультислоев металл-кислородных соединений, содержащих графен и новые функциональные наноматериалы на их основе

Уровень образования: магистр

Направление 28.04.04 «Наносистемы и наноматериалы»

Основная образовательная программа ВМ.5724.2018 «Фундаментальные и прикладные аспекты наноматериалов и нанотехнологий»

Научный руководитель:

Д. х. н., профессор кафедры

химии твердого тела

Толстой В. П.

Рецензент:

К.х.н, научный сотрудник

научно-образовательного

центра Инфохимии,

университета ИТМО

Николаев К. Г.

Санкт-Петербург

2020

Содержание

Введение	4
Глава I. Литературный обзор	6
I.1 Метод ионного наслаивания как один из методов послойного синтеза нанослоев неорганических соединений на поверхности твердых тел.....	6
I.2 Электрокаталитические свойства оксидов и гидроксидов переходных металлов в реакции выделения кислорода при электролизе воды в щелочной области и методы их изучения.....	12
I.2.1 Измерение электрохимических характеристик электрокатализаторов для реакции выделения кислорода.....	12
I.2.1.1 Электрокатализаторы и методы их характеристики	12
I.2.1.2 Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА).....	14
I.2.1.3 Перенапряжение, график Тафеля.....	16
I.2.2 Композиты графена и оксидов переходных металлов как электрокатализаторы при электролизе воды в щелочной области.....	19
I.2.3 Послойный синтез электрокатализаторов для реакции выделения кислорода на основе оксидов (гидроксидов) переходных металлов (на примере Fe и Ni).....	25
I.2.4 Послойный синтез оксидов и гидроксидов меди (I, II).....	28
Глава II. Экспериментальная часть	37
II.1 Методики стандартизации поверхности подложек.....	37
II.2 Методики синтеза нанослоев.....	37
II.3 Методика получения графена.....	39
II.4 Методики исследования синтезированных слоев.....	40
II.5 Методика изучения электрокаталитических свойств синтезированных слоев в реакции выделения кислорода при электролизе воды в щелочной области.....	40
II.6 Синтез и исследование нанослоев $\text{Cu}_{0,5}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$	42

II.7 Синтез и исследование нанослоев $\text{Cd}_{0,1}\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)(OH)}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	44
II.8 Синтез и исследование нанослоев $\text{M}_x\text{Ni}_y\text{FeO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [M – Cu(II), Zn(II)].....	47
II.9 Исследование электрохимических характеристик нанослоев $\text{M}_x\text{Ni}_y\text{FeO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [M – Cu(II), Zn(II)], синтезированных на поверхности пеноникеля в реакции выделения кислорода при электролизе воды в щелочной области.....	50
II.10 Синтез и исследование электрохимических характеристик слоев нанокompозита гидроксида кобальта и восстановленного графена в реакции выделения водорода при электролизе воды в щелочной области.....	53
Глава III. Обсуждение результатов.....	57
Основные результаты работы и выводы.....	59
Список литературы.....	60

Введение

Научно-технический прогресс и достижения в области альтернативной энергетики сделали очевидным для общества путь развития экономики, ведущий к отказу от доминирования ископаемых видов топлива, поскольку зависимость многих стран от нефти и газа ведет человечество к экологическим и экономическим кризисам. Поэтому очевидным становится необходимость интенсивной разработки и создания альтернативных источников энергии. Одним из лидеров в этой области является водородная энергетика.

Переход к водородной энергетике, в которой водород используется как универсальное топливо, предполагает широкомасштабное использование электрохимических систем, позволяющих вырабатывать водород, а также получать из него электрическую и тепловую энергию. Электрокатализаторы являются основным элементом подобных электрохимических систем, определяющим их эффективность работы и стоимость. Поэтому основной прогресс в области создания топливных элементов и электролизеров связан с созданием новых электрокатализаторов.

В настоящее время стоимость электрокатализаторов все еще остается высокой, что мешает их широкому распространению. Наиболее распространенными катализаторами являются дорогостоящие диоксид иридия (IrO_2) и диоксид рутения (RuO_2). Поэтому, в последние годы исследования были сосредоточены на разработке новых доступных катализаторов электролиза воды с высокой активностью и долговечностью. Среди этих электрокатализаторов большое внимание уделяется электрокатализаторам для реакции выделения кислорода, поскольку стадия выделения кислорода является лимитирующей. Соединения переходных металлов, такие как оксиды, фосфиды, сульфиды, селениды, нитриды и карбиды переходных металлов, считаются перспективными заменителями катализаторов на основе благородных металлов благодаря их впечатляющим каталитическим свойствам и обильным запасам в природе, особый интерес представляют общедоступные оксиды и гидроксиды железа, кобальта и никеля.

Эти соединения на самом деле являются полупроводниками и имеют более низкую проводимость, чем металлы. Толстые пленки этих полупроводников увеличат перенапряжение реакции выделения кислорода из-за увеличения сопротивления переноса заряда, поэтому практичным способом улучшения характеристик этих материалов является контроль толщины слоя при их синтезе на высокопроводящих подложках. Учитывая практическую сложность синтеза электрокатализаторов, мы полагаем, что некоторые проблемы, связанные с производством электрокатализаторов, могут быть решены с помощью применения при синтезе метода ионного наслаивания, который позволяет наносить нанослои с прецизионно заданной толщиной на поверхность электродов сложной формы в рамках «мягкой химии». Важно, что сам синтез может быть выполнен при комнатной температуре, с помощью коммерчески доступных реактивов и без использования растворов полиэлектролитов, которые могут существенно увеличивать электрическое сопротивление наносимого слоя.

Цель работы состояла в создании на примере оксидов (гидроксидов никеля (II), железа (III), меди (II), кобальта II,III) и других новых методик послойного синтеза ряда сложных оксидов (гидроксидов) переходных металлов и их композитов с графеном, а также в изучении их электрокаталитических свойств в реакциях выделения кислорода и водорода при электролизе воды в щелочной области.

Глава I. Литературный обзор

I.1 Метод ионного наслаивания как один из методов послойного синтеза нанослоев неорганических соединений на поверхности твердых тел

На протяжении последних десятилетий постоянное внимание исследователей привлекает создание новых методик получения мультислоев методами «молекулярной сборки» и послойного синтеза с возможностью регулировать структуру и свойства новых веществ. Эти методы находят свое применение в самых разных областях исследований, таких как создание биоматериалов, биосенсоров и имплантов, доставка лекарств, тканевая инженерия, медицинская диагностика, электроника, энергетика и оптика [1-3]. Важной особенностью таких материалов является то, что их свойства зачастую существенно отличаются от свойств объемных соединений благодаря большой доле поверхностных атомов. Кроме того, удивительные свойства наноразмерных веществ достигаются благодаря возможности более прецизионного контроля за морфологией и другими характеристиками соединений на поверхности.

Среди химических методов получения мультислоев, особый интерес представляют жидкофазные и газофазные методы синтеза, при которых химическая реакция протекает вблизи подложки или непосредственно на ней. К газофазным методам относят химическое осаждение из газовой фазы, лазерное напыление и др. В жидкой фазе обычно используют методы химического осаждения из растворов, электрохимического осаждения и др. Особенностью протекания реакции при вышеперечисленных способах синтеза является то, что реагенты подаются в реактор совместно, что называется «смесевым режимом», при котором на поверхности подложки образуется продукт при смещении равновесия реакции в сторону образования одного из веществ. Недостатком смесового режима является то, что контроль толщины данного слоя затруднен.

В настоящее время все большее распространение получают методики послойного (или другим словами «слой-за-слоем») синтеза. В их основе лежит использование при синтезе последовательных актов адсорбции реагентов, в результате которых на поверхности подложки образуются слои получаемого

вещества, при этом их толщина возрастает пропорционально числу циклов обработки такими реагентами.

Одними из первых исследований в области послойного синтеза стали работы Кольцова С.И. и Алесковского В.Б. [4, 5], а затем Сунтолы Т. [6]. В этих работах описан синтез нанослоев неорганических соединений на поверхности подложки в результате реакции газообразных летучих реагентов и функциональных групп поверхности подложки. При этом происходило формирование ковалентных связей и образование слоя, толщина которого ограничена эффектом самонасыщения. В составе этого слоя также должны присутствовать реакционноспособные функциональные группы, которые могут вступать в реакцию с низкомолекулярными реагентами на последующих циклах обработки. Необходимым условием является удаление избытка реагентов и продуктов реакций после каждой стадии обработки. Но у такого метода послойного синтеза существует очевидный недостаток — продуктом в таком синтезе может являться небольшой круг наносимых в данных условиях слоев, поскольку у большинства используемых реагентов температура испарения превышает 100°C.

Если вместо газообразных веществ использовать легко гидролизующиеся реагенты, образующие ковалентные связи с подложкой, то становится возможным реализовать синтез в жидкой фазе. Применение органических растворителей ограничено ввиду их высокой стоимости из-за большого расхода на стадиях отмывки. Поэтому особенно интересным является синтез нанослоев с использованием в качестве реагентов истинных водных растворов, компоненты которых при взаимодействии на поверхности подложки образуют труднорастворимые соединения.

Одним из таких методов синтеза является метод ионного наслаивания (ИН), в англоязычном варианте этого названия используют названия Successive Ionic Layer Deposition (SILD) или Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR). Метод ИН основан на проведении последовательных реакций на поверхности подложки. За каждой реакцией следует промывка, которая активизирует гетерогенные реакции между подложкой и находящимися в растворе сольватированными ионами. Суммарная реакция образования слоя на поверхности имеет вид:



Такие синтезы были независимо описаны на примере получения слоев ZnS и MnO₂ в патентах Y.F. Nicolau [7] и В.П.Толстого с сотрудниками [8], благодаря исследованиям которых впервые были найдены условия проведения последовательных и многократных реакций, обеспечивающих последовательную адсорбцию на поверхности подложки анионов и катионов, в результате взаимодействия которых на подложке образовывается труднорастворимый слой синтезируемого вещества.

В работе [9] многообразные реакции ИН предложено подразделить на несколько групп в соответствии с основными типами химических реакций, протекающих на поверхности. В частности, выделяют реакции без изменения степени окисления адсорбированных ионов и с ее изменением. Рассмотрим оба этих случая.

1. Реакции ИН, происходящие без изменения степени окисления адсорбированных ионов.

Среди возможных реакций ИН основную группу составляют реакции, которые наблюдаются на поверхности при взаимодействии адсорбированного катиона (или аниона) с анионом (или катионом), находящимся в растворе. При этом степень окисления катионов и анионов не изменяется. После каждой обработки подложки раствором соли обязательно следует проводить стадию удаления избытка реагентов и продуктов реакции. Последовательные операции при синтезе данным методом показаны на рисунке 1.

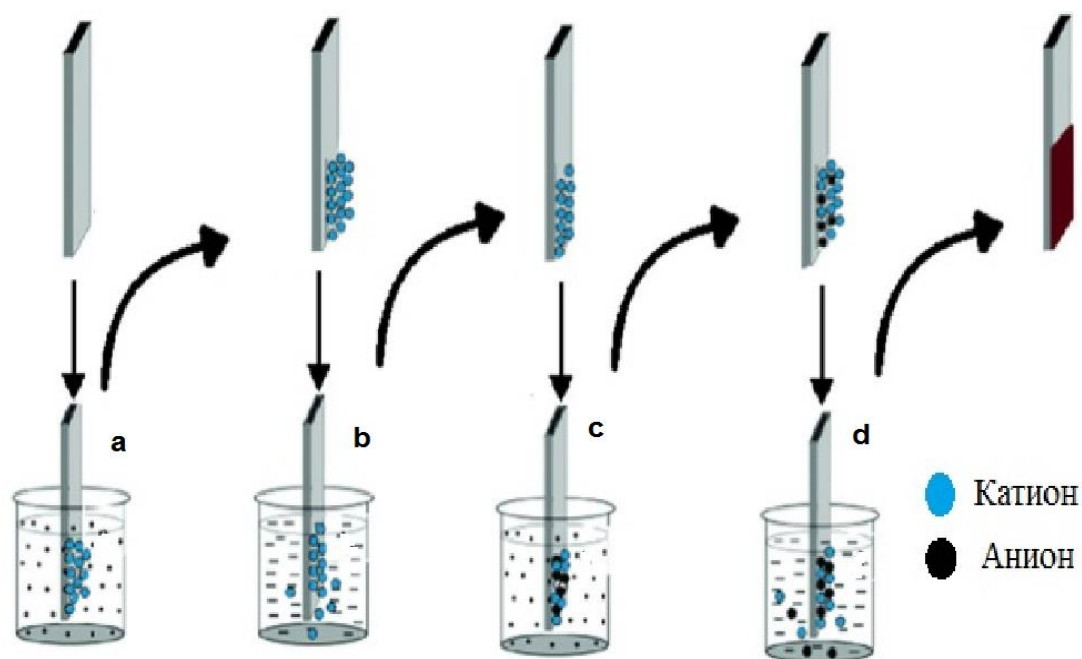


Рис. 1. Последовательность обработки подложки реагентами и промывными жидкостями в процессе синтеза методом ИН. а) обработка подложки раствором катион-содержащего реагента, б) удаление избытка реагента в промывной жидкости, в) обработка раствором анион-содержащего реагента, г) удаление избытка реагента в промывной жидкости. [10]

2. Реакции ИН, происходящие с окислением или восстановлением адсорбированных катионов.

Идея данного синтеза основана на использовании в качестве одного из реагентов раствора окислителя или восстановителя, который после взаимодействия с адсорбированным на поверхности подложки слоем катионов изменяет степень их окисления и приводит к образованию труднорастворимого соединения.

В качестве примера подобного синтеза можно привести работу [11]. В ней при получении слоев SnO_2 для достижения необратимых условий синтеза в качестве реагентов были выбраны раствор SnF_2 и слабощелочной раствор перекиси водорода, в качестве окислителя. При этом происходило окисление адсорбированных катионов Sn^{2+} в Sn^{4+} , которые в щелочной среде образовывали гидратированный оксид олова (IV). На следующем цикле ИН при обработке в растворе SnF_2 гидроксид Sn(IV) уже не будет растворяться и на его поверхности адсорбируются ионы SnOH^+ . Это приводит к тому, что после многократного проведения циклов ИН на поверхности

будет наблюдаться образование слоя гидроксида олова (IV), который при последующей термической обработке превращается в SnO_2 .

Если в окислительно-восстановительной реакции на поверхности использовать катионы и анионы различных металлов, то состав образующегося слоя будет многокомпонентным, что было продемонстрировано в работах [12, 13]. В указанных работах исследователями были синтезированы слои $\text{Ce}_4\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCr}_{0,7}\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

Главной задачей остается выбор оптимальных условий для послойного синтеза методом ИН. Прежде всего, перед синтезом необходимо обработать поверхность подложки при условиях, которые обеспечивали бы адсорбцию одного из реагентов на поверхности подложки с образованием первого слоя.

Затем необходимо выбрать состав и концентрацию реагента, растворитель, фоновый электролит, pH раствора, температуру и время обработки. Такие условия являются индивидуальными по отношению к каждому реагенту, тем самым задача выбора условий для ИН значительно усложняется.

В работе [14], выполненной в лаборатории “Программируемый послойный синтез функциональных наноматериалов в условиях мягкой химии” кафедры химии твердого тела Института химии СПбГУ были получены суперпарамагнитные наночастицы феррита цинка ZnFe_2O_4 . Приготовление нанокристаллического феррита цинка проводилось в два этапа - синтез двойного гидроксисульфата цинк-железо (III) и его последующая термообработка на воздухе. Монокристаллические кремниевые или стеклянные пластины использовались в качестве подложки для процедуры синтеза и физико-химических характеристик. Пластины очищали в ультразвуковой бане, заполненной ацетоном, в течение 10 минут. После этого их последовательно обрабатывали в течение 10 минут в концентрированной HF, затем несколько раз промывали деионизированной водой и далее в 0,1 М растворе KOH и снова промывали в воде.

Для приготовления исходного слоистого двойного гидроксида на основе Zn-Fe в качестве реагентов использовали водный раствор 0,015 М $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (соль Мора) с равновесным значением pH и водный раствор смеси солей 0,01 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и 0,15 М NH_4NO_3 с pH=10, задаваемым путем добавления раствора NH_4OH . На

первом шаге синтеза ИН кремниевую или стеклянную подложку погружали в раствор соли Мора и затем промывали от избытка реагента в дистиллированной воде. На втором шаге пластина была погружена в раствор смеси солей и снова промыта в дистиллированной воде. Эта последовательность соответствовала одному циклу ИН, который повторяли 30 раз для получения желаемой толщины слоя двойного гидроксисульфата цинк-железо (III). Время обработки в растворах реагентов и промывки в воде составляло 30 с для каждой процедуры.

Морфологические особенности слоев синтезированного слоистого двойного гидроксида и оксида - феррита ZnFe_2O_4 , полученного после его термической обработки, были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Из этих результатов следует, что в условиях подобного синтеза образуются двумерные нанокристаллы с морфологией наноллистов и толщиной несколько нанометров, ориентированные, в основном, перпендикулярно поверхности подложки.

После термической обработки морфология наноллистов двойного гидроксида существенно меняется (рис. 2b). Часть образующихся наночастиц ZnFe_2O_4 располагается на поверхности крупных агломератов и сохраняет структурный мотив наноллистов. Однако эти агломераты при детальном изучении состоят из частиц с довольно изометрической морфологией, характерной для частиц, полученных термической обработкой соосажденных гидроксидов [15, 16]. Это говорит о том, что образование наночастиц феррита цинка из наноллистов происходит по-разному на поверхности слоя двойного гидроксида и в его объеме. Таким образом, частицы ZnFe_2O_4 , которые образуются на поверхности композита, испытывают диффузионные ограничения роста и поэтому сохраняют морфологию предшественника. В отличие от них частицы феррита цинка, которые образуются в объеме, не имеют таких ограничений и поэтому имеют изометрическую морфологию.

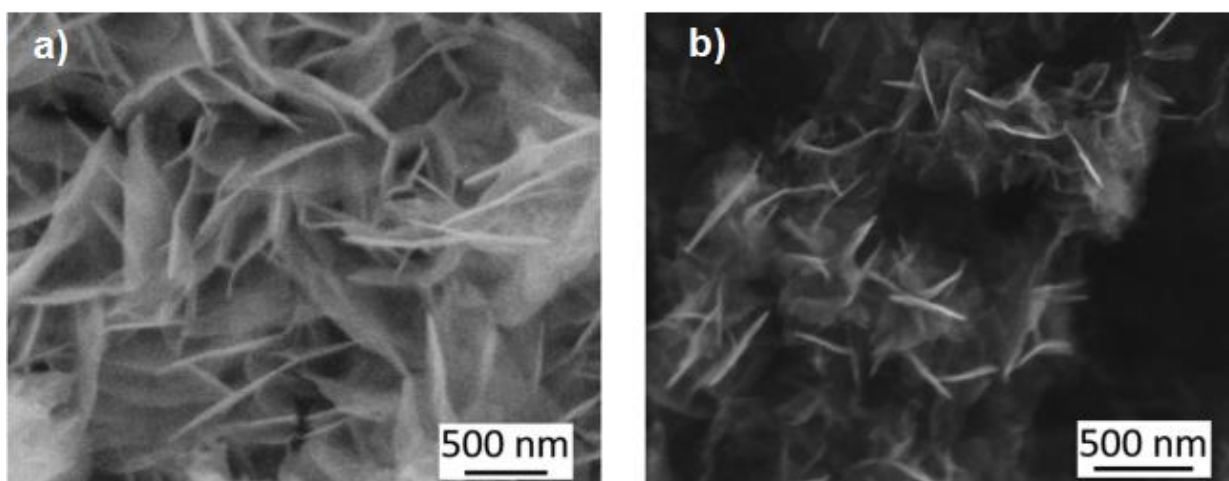


Рис. 2. СЭМ-изображения образца, синтезированного методом SILD до (a) и после термической обработки при 600 ° С в течение 1 ч (b) [14].

I.2 Электрокаталитические свойства оксидов и гидроксидов переходных металлов в реакции выделения кислорода при электролизе воды в щелочной области и методы их изучения

I.2.1 Измерение электрохимических характеристик электрокатализаторов для реакции выделения кислорода

I.2.1.1 Электрокатализаторы и методы их характеристики

Научно-технический прогресс и достижения в области альтернативной энергетики сделали очевидным для общества путь развития экономики, ведущий к отказу от доминирования ископаемых видов топлива, поскольку зависимость многих стран от нефти и газа ведет человечество к экологическим и экономическим кризисам. Поэтому очевидным становится необходимость интенсивной разработки и создания альтернативных источников энергии. Одним из лидеров в этой области является водородная энергетика.

Переход к водородной энергетике, в которой водород используется как универсальное топливо, предполагает широкомасштабное использование электрохимических систем, позволяющих вырабатывать водород, а также получать из него электрическую и тепловую энергию. Электрокатализаторы являются основным элементом подобных электрохимических систем, определяющим их

эффективность работы и стоимость. Поэтому основной прогресс в области создания топливных элементов и электролизеров (рис. 3) связан с созданием новых электрокатализаторов.

В настоящее время стоимость электролизеров с полимерной мембраной все еще остается высокой, что мешает их широкому распространению. Для повышения конкурентоспособности таких электрохимических систем, необходимо достижение максимальной плотности тока при малой загрузке электрокатализатора, что должно привести к снижению стоимости. Основной упор делается на более эффективное использование электрокатализатора и снижение использования драгоценных металлов, в т. ч. поиск альтернативных материалов для электрокатализа, что приведет к значительному снижению стоимости электрохимических систем.

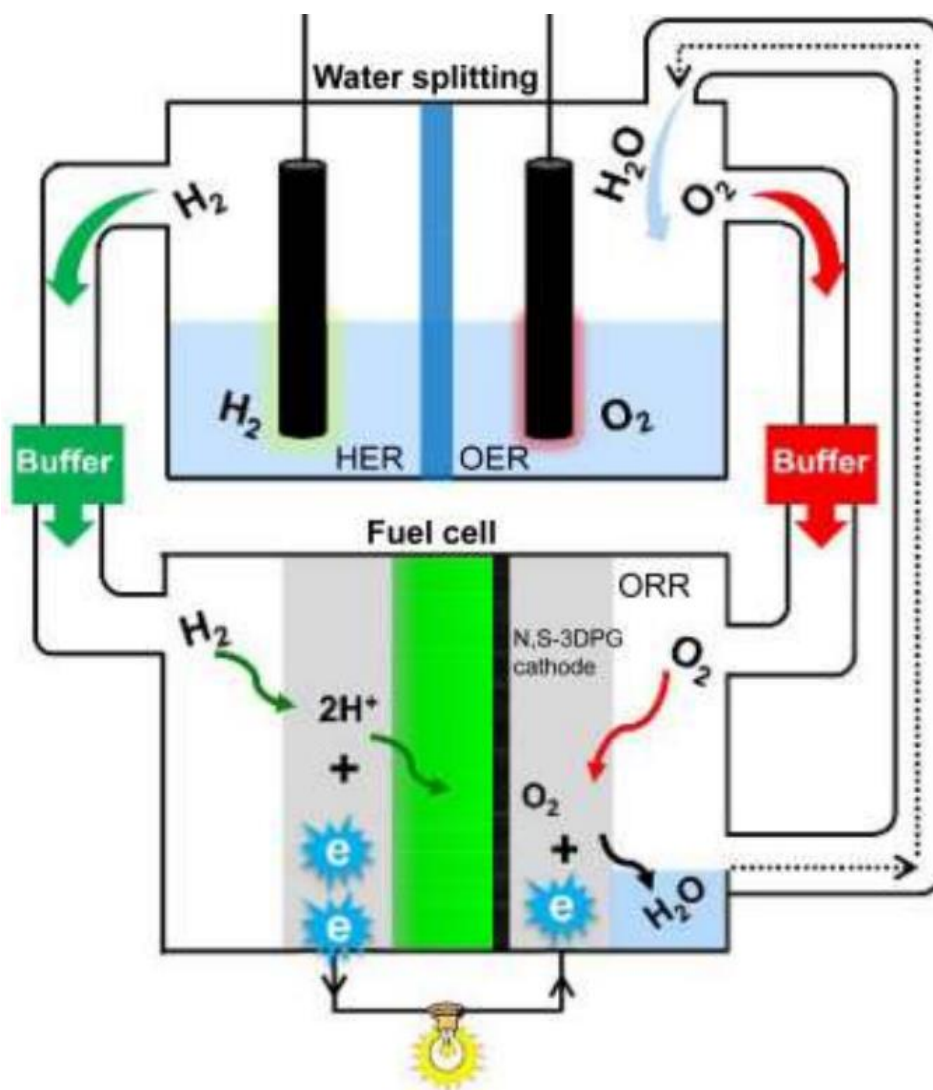


Рис. 3. Схема электролизера, работающего в паре с топливной ячейкой [17].

В электролизере происходит реакция электролиза воды, при которой образуется водород и кислород в результате реакции выделения водорода (РВВ) и реакции выделения кислорода (РВК). На аноде вода расщепляется на газообразный кислород с сопровождающими его протонами и электронами. На катоде газообразный водород выделяется путем рекомбинации протонов и электронов. На практике электролизеры воды требуют эффективных катализаторов для облегчения обеих реакций. В настоящее время металлы Pt-группы являются наиболее эффективными катализаторами для РВВ, тогда как эталонными катализаторами для РВК являются соединения на основе Ir/Ru. Однако высокая стоимость и дефицит этих металлов ограничивают их широкое использование. Огромные усилия ученых всего мира направлены на разработку недорогих и высокоэффективных электрокатализаторов для расщепления воды. Примеры таких электрокатализаторов включают в себя сульфиды, карбиды и фосфиды переходных металлов для РВВ [18], а также фосфаты, оксиды и гидроксиды переходных металлов для РВК [19].

I.2.1.2 Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА)

Вольтамперометрия представляет собой различные методы изучения кинетики электродных процессов, сутью которых является измерение тока, проходящего через ячейку, при изменении потенциала электрода. Можно сказать, что ЦВА состоит из получения и расшифровки вольтамперограмм или вольтамперных зависимостей того, что происходит на межфазной границе электрод – электролит. ЦВА используется для изучения электрохимических процессов, происходящих в двойном электрическом слое и на поверхности электрода, таких как окислительно-восстановительные процессы, адсорбцию ионов и т.д.

Для получения циклической вольтамперограммы задается максимальный потенциал, который достигается увеличением потенциала с определенной скоростью. После этого он постепенно уменьшается с той же по модулю, но отрицательной скоростью, пока не будет достигнут необходимый минимальный

потенциал. С помощью этого метода можно изучать различные механизмы реакции.

Для всех типов электрохимических процессов существуют собственные различные варианты кривых, но в любом случае итоговая зависимость подчиняется определенным математическим закономерностям, при обработке которых могут быть рассчитаны различные характеристики описываемого электрохимического процесса. Методом вольтамперограммы могут быть определены два типа регистрируемых электрохимических процессов. Первый тип – электрохимические процессы, носящие характер заряжения, то есть ведущие себя как емкость. Примерами таких процессов являются адсорбция- десорбция водорода или кислорода на металлах платиновой группы. Ко второму типу относятся фарадеевские процессы. Фарадеевские процессы характеризуются пиками окисления и восстановления на анодной и катодной части кривой вольтамперограммы соответственно. По виду вольтамперограммы можно сделать выводы о происходящих в исследуемой системе электрохимических процессах и изменении в ходе этих процессов состава электрода [20].

В качестве примера на рис. 4 представлена циклическая вольтамперограмма реакции электролиза воды. По ней легко отследить механизм реакции.

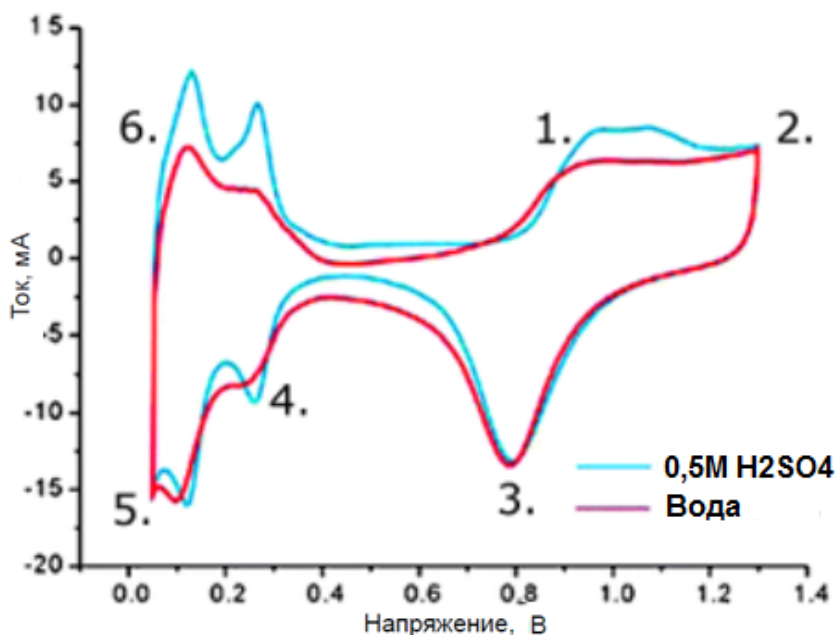


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма для чистой воды и H_2SO_4 на Pt-микродисковых электродах. Скорость сканирования составила 80 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовалась система СВЭ/ПЭМ (стандартный водородный электрод / полиэлектrolитная мембрана) [19].

Цикловольтамперограмма для электролиза воды начинается с адсорбции кислорода на электроде, при этом образуется пленка Pt-O. Затем происходит выделение газообразного кислорода из электрода. После чего, при уменьшении напряжения путем обратного сканирования, кислород десорбируется с электрода. При более низких значениях напряжения водород адсорбируется на электроде и выделяется при дальнейшем уменьшении напряжения. Затем напряжение начинает снова расти, при этом водород окисляется и полный цикл сканирования завершается. Таким образом, видно, что с помощью этого метода можно сравнительно информативно наблюдать стадии электрохимических реакций.

I.2.1.3 Перенапряжение, график Тафеля

В процессе электролиза суммарная скорость электрохимических реакций складывается из нескольких стадий: диффузии реагирующих частиц к поверхности электрода, разряду частиц на его поверхности (окисление или восстановление), химическим и фазовым превращениям. Из-за этого на электроде возникают различные виды перенапряжений, такие как концентрационное, электрохимическое, химическое, кристаллизационное перенапряжения. В реальных условиях при электролизе также возникают различные виды поляризации, и скорость реакции зависит от скорости самой медленной, лимитирующей стадии. То, насколько потенциал электрода отличается от теоретического значения называют перенапряжением. Изучение перенапряжения данных электрохимических реакций позволяет понять механизмы реакций, происходящих в данной системе. Перенапряжение обозначается как η :

$$\eta = |E_i - E_p|,$$

где E_i — потенциал электрода под током, а E_p — равновесный потенциал исследуемой реакции.

График Тафеля (рис. 5) представляет собой график, используемый в электрохимии для изучения кинетики электрохимических реакций [23]. Обычно его строят и для анодной, и для катодной реакции. В уравнении перенапряжения присутствуют две Тафелевские переменные: наклон Тафеля и плотность обменного тока:

$$\eta = a + \beta * \log(i/i_0),$$

где η — перенапряжение, β — наклон Тафеля, i — плотность тока, i_0 — плотность обменного тока.

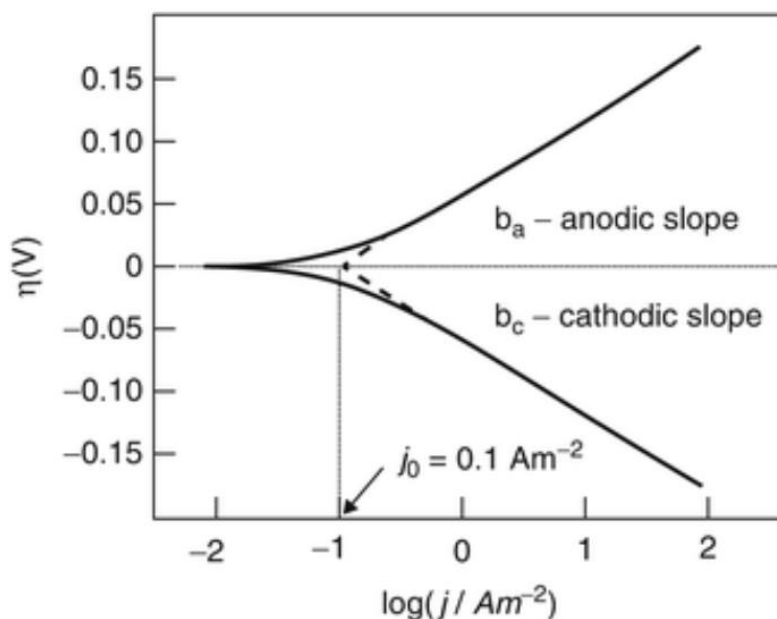


Рис. 5. Теоретический график Тафеля для электрохимической реакции. [22]

Важным свойством материала, из которого состоит электрод, является β - наклон Тафеля. С его помощью описывают наклон линейной области в пределах участка Тафеля. Наклон Тафеля дает информацию о «шаге» определения скорости в электрохимической реакции. Чем меньше наклон Тафеля, тем медленнее происходит рост перенапряжения при увеличении плотности тока.

Другим важным свойством электрохимической реакции является плотность тока обмена. Эта величина представляет собой плотность тока, в момент, когда электрохимическая реакция находится в равновесии [23]. Чем выше плотность тока обмена, тем более устойчив его потенциал к внешним воздействиям [24]. Это значение может быть найдено путем экстраполяции наклона Тафеля к потенциалу 0 В, (Рис. 5). Как и наклон Тафеля, плотность тока обмена существует для каждой стадии реакции. Как указано в работе [25], довольно трудно воспроизвести значения

плотности тока обмена, так как что она быстро изменяется при различных параметрах состояния. Когда перенапряжение в электрохимической реакции изменяется из-за условий протекания процесса, плотность тока обмена будет также меняться вдоль оси X. Кроме того, плотность тока обмена зависит от площади электрода. Однако в реальных экспериментах часто берется геометрически упрощенная модель площади электрода вместо настоящей площади, которую сложно определить. Это приводит к более высокой плотности тока реакции, что смещает график Тафеля вправо, увеличивая плотность тока обмена.

Помимо рассмотренных выше параметров, используемых для разработки новых катализаторов, существуют и другие важные свойства. А именно, идеальный катализатор должен обладать рядом других преимуществ, включая устойчивость при широком диапазоне pH, способность работать при умеренных перенапряжениях с высокой плотностью тока, долговременную стабильность, невысокую стоимость материалов и простые методы подготовки и изготовления. Скорее всего, один катализатор никогда не сможет обладать всеми вышеперечисленными качествами. Поэтому ключевое значение будет иметь выбор подходящих катализаторов для конкретного применения. Например, в некоторых случаях стоимость может выступать как основной фактор при выборе катализатора. Поэтому для исследователей крайне желательно создать широкий спектр электрокатализаторов с различными свойствами, чтобы способствовать развитию следующего поколения технологий преобразования энергии.

I.2.2 Композиты графена и оксидов переходных металлов как электрокатализаторы при электролизе воды в щелочной области

Постоянно растущий спрос на энергию и растущее загрязнение окружающей среды требуют огромных усилий по поиску чистых и возобновляемых источников энергии с экологической и экономической выгодой. [26]. Водород (H_2) представляет собой устойчивый и экологически чистый энергоноситель, оставляя воду единственным побочным продуктом. Среди различных подходов для эффективной генерации H_2 электрохимическое расщепление воды является одной из наиболее перспективных технологий [27]. Как правило, общее расщепление воды состоит из

двух половинных реакций: реакции выделения водорода и кислорода (РВВ и РВК). И РВВ, и РВК должны преодолеть большой энергетический барьер, что отражается в значительном необходимом перенапряжении [28]. Использование электрокатализаторов может значительно снизить этот энергетический барьер и добиться более эффективного расщепления воды [29]. Катализаторы на основе благородных металлов представляют собой эталон производительности для электрохимического расщепления воды [30]. Однако крупномасштабное производство H_2 с использованием благородных металлов нецелесообразно из-за их дефицита и, следовательно, непомерной цены.

Важным фактором в процесс электролиза воды является рН среды (электролита). Хотя в кислотных средах было разработано множество электрокатализаторов для РВВ с превосходной активностью, кислотный электролитический элемент на основе полиэлектролитной мембраны, обычно работающий при высоких температурах, неизбежно создает пары электролита или кислотный туман, который не только загрязняет газообразный водород, но и разъедает используемые устройства. Напротив, щелочной электролизер обычно работает при более низком давлении пара в условиях более высокой температуры и может генерировать водород высокой чистоты. Кроме того, в щелочных средах электрокатализаторы из неблагородных металлов поддерживают относительную стабильность и избегают коррозии и растворения. Следовательно, щелочной электролиз является привлекательной альтернативой для РВВ по сравнению с электролизером на основе полиэлектролитной мембраны.

Однако, основываясь на механизме электролиза воды в разных электролитах, реакции РВВ в щелочных условиях сложнее, чем в кислотном электролите. Генерация водорода в щелочном растворе нуждается в дополнительной стадии диссоциации воды, которая может создать дополнительный энергетический барьер и повлиять на общую скорость реакции. Таким образом, исследование РВВ в щелочной среде сравнительно меньше, особенно это касается высокопроизводительных электрокатализаторов. До настоящего времени переходные металлы первого ряда (такие как Fe, Co, Ni) широко использовались в качестве катода для РВВ в щелочной среде. [31].

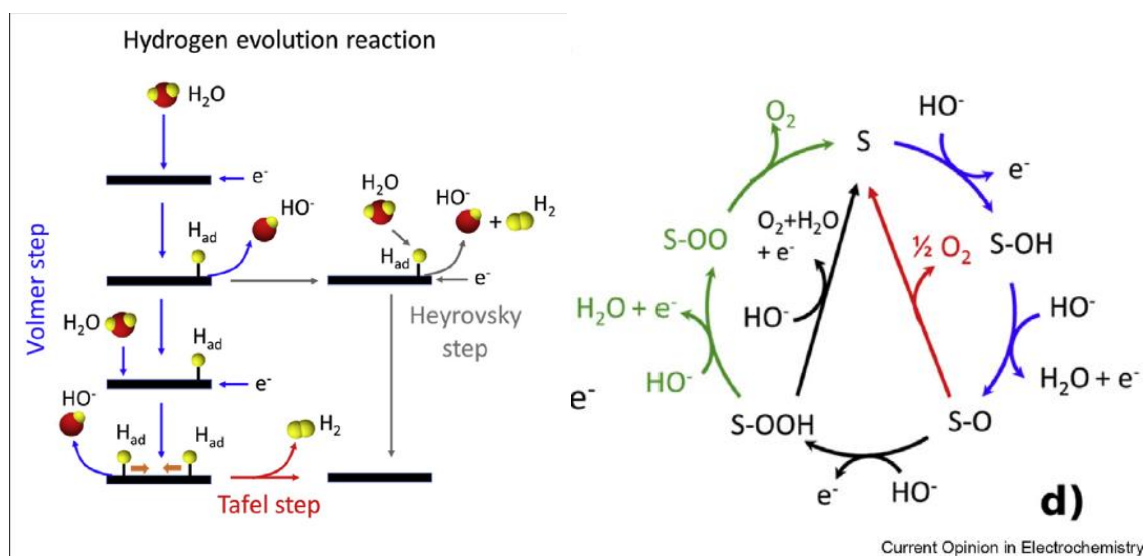


Рис. 6. Иллюстрация механизмов РВВ и РВК в щелочной среде. [32]

В последние годы исследования были сосредоточены на разработке доступных катализаторов электролиза воды с высокой активностью и долговечностью. Соединения переходных металлов (СПМ), такие как оксиды, фосфиды, сульфиды, селениды, нитриды и карбиды переходных металлов, считаются перспективными заменителями катализаторов на основе благородных металлов благодаря их впечатляющим каталитическим свойствам и обильным запасам в природе [33].

Несмотря на пристальное внимание и большие усилия, характеристики СПМ для расщепления воды по-прежнему ниже, чем у катализаторов на основе благородных металлов [34]. В связи с этим, были предприняты различные усилия для оптимизации электрокаталитических характеристик СПМ.

Химическое легирование гетероатомами в СПМ также было изучено для улучшения их способности к расщеплению воды путем эффективной настройки электронной структуры поверхностных активных центров [35, 36]. Помимо вышеупомянутых усилий, гибриды на основе графена прокладывают еще один путь для реализации высокоэффективного вододеления [37].

Графен и химически легированный графен, как материалы, широко используются в качестве электроактивных материалов и / или подложек в

электрохимии благодаря их превосходным физико-химическим свойствам, таким как высокая площадь поверхности, превосходная электропроводность и хорошая стабильность [38]. Поэтому функционализированный графен привлекает большое внимание в области электрохимического расщепления воды [39, 40].

Как правило, свойства нулевой полосы высококачественного или идеального графена приводят к очень низкой каталитической активности [41]. Тем не менее, объемный синтез графена методом химической эксфолиации задает высокую концентрацию кислородных дефектов в графене. Содержащий кислород графен обладает как кислотными, так и щелочными центрами Льюиса, что приводит к необычному каталитическому поведению графена. Комбинация химического легирования гетероатомов в графеновой решетке и образования графеновых гибридов способствовала исследованию каталитической способности материалов на основе графена для различных реакций. В сочетании с другими электроактивными компонентами, графен может:

- (1) повысить проводимость гибридов, обеспечивая ускоренную кинетику переноса заряда;
- (2) улучшить дисперсию загруженных катализаторов, обеспечивая тем самым больше каталитических активных центров;
- (3) подавлять обесцвечивание, агрегацию и спекание катализатора в жестких условиях реакции, продлевая срок службы электрокатализаторов;
- (4) модулировать электронную структуру активных центров в результате синергетического взаимодействия между графеном и СПМ, тем самым улучшая их каталитические свойства.

Хотя сам графен широко рассматривается как неактивный катализатор РВВ / РВК из-за его электрохимической инертности [42, 43], его каталитическая способность РВВ / РВК может быть достигнута химическим легированием [44-46]. Введение гетероатомов в решетку графена обеспечивает сложную стратегию для адаптации свойств собственного графена, подобно химически легированным УНТ [47]. Как правило, можно выделить два типа химически легированного графена:

- (1) замещенный легированный графен, полученный путем замещения атомов углерода в графене чужеродными атомами,

(2) адсорбционно легированный графен, полученный путем адсорбции газа, металла или органических молекул [48] на поверхность графена.

Оба подхода позволяют регулировать электронную структуру поверхностно-активных центров графена, приводя к каталитически активным материалам для РВВ / РВК.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в отношении химически легированного графена для электрохимического расщепления воды, его каталитическая активность и стабильность все еще являются неудовлетворительными. В частности, масштабируемый синтез химически легированного графена все еще остается сложным и дорогостоящим.

Интеграция электрокатализаторов на основе неблагородных металлов, таких как оксиды, сульфиды, селениды, карбиды и фосфиды переходных металлов [49] с графеном может привести к значительному улучшению их электрокаталитической активности и стабильности. Было обнаружено, что присутствие графена может уменьшить растворение, спекание и агрегацию наноструктур во время электрохимических процессов. Между тем, этот тип гибридных материалов обладает значительно улучшенной электропроводностью, что выгодно для электрохимического процесса [50]. В частности, семейство оксидов переходных металлов широко исследовалось как альтернатива РВК-катализаторам на основе благородных металлов [51]. Например, слоистые двойные гидроксиды металлов (ЛДГ) обладают впечатляющей собственной РВК-каталитической активностью каждого активного центра [54].

Хорошие катализаторы для РВК нуждаются не только в выдающейся внутренней каталитической активности, но также в большом количестве открытых поверхностно-активных центров. Для достижения этой цели во многих исследованиях изучались характеристики РВК гибридных электрокатализаторов, полученных из оксидов переходных металлов и графена [55-58].

Так, гибридизация наноразмерных NiFe СДГ и N-легированных графеновых каркасов (NGF) продемонстрировала впечатляющие характеристики РВК, характеризующиеся низким наклоном Тафеля, равным 45 мВ, при значительном

снижении перенапряжения, равного 337 мВ, при $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (рис. 7) и стабильную каталитическую плотность тока в течение 12 000 с в 0,1 М КОН [59].

Как и ожидалось, введение трехмерных графеновых каркасов может привести к электрохимически высокоактивной площади поверхности (ECSA – отражает число эффективных активных участков в РВК) для гибридов NiFe СДГ / NGF (рис. 7 с). Кроме того, связь между NiFe СДГ и NGF может вызвать сильный процесс переноса заряда от Ni-центров к графену и, таким образом, привести к сдвигу пика Ni $2p_{3/2}$ NiFe-гибридов NiFe на 0,7 эВ в более высокую энергию связи. Возможной причиной может быть разница в электроотрицательности СДГ NiFe и NGF (рис. 7 d). Этот процесс переноса заряда приводит к появлению более положительно заряженных Ni-центров, что способствует адсорбции гидроксила в процессе РВК.

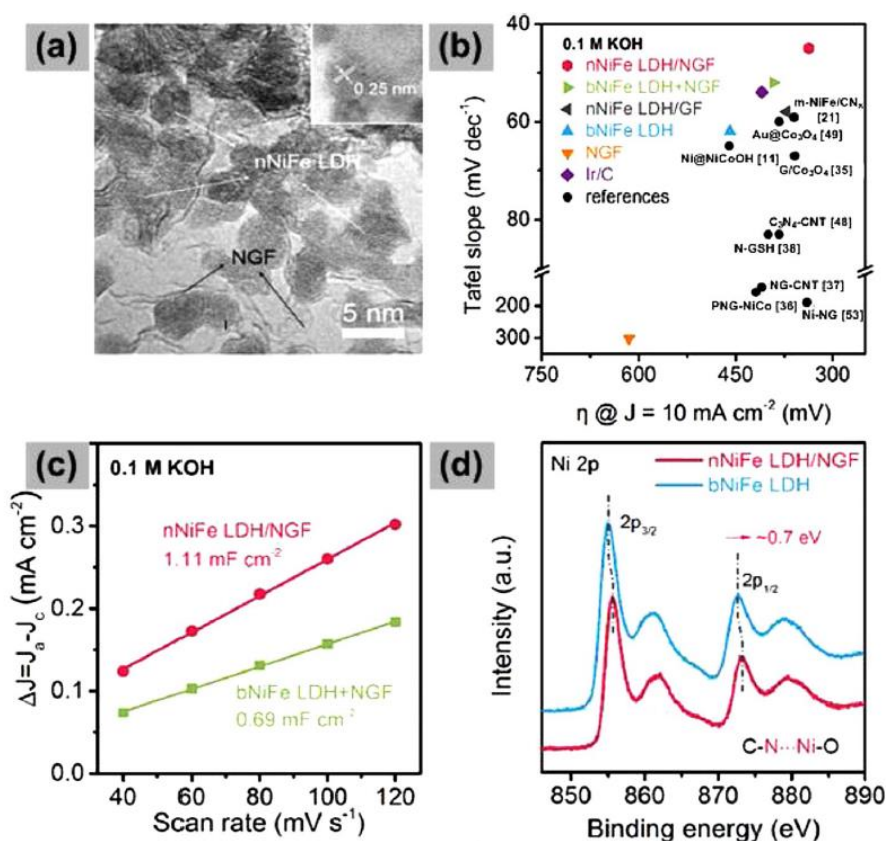


Рисунок 7. (а) ПЭМ-изображение гибридов NiFe СДГ / NGF. (б) Сравнение уклонов Тафеля и требуемого перенапряжения при $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ для свежеприготовленных катализаторов к современным РВК-катализаторам в щелочной среде. (с) Зависимости плотности зарядного тока от скорости сканирования для NiFe СДГ / NGF и NiFe СДГ. Линейный наклон, эквивалентный удвоенной двухслойной

емкости Cdl, использовался для представления ECSA. (d) Спектры Ni 2p NiFe высокого разрешения с высоким разрешением NiFe СДГ /NGF и NiFe СДГ [59].

Таким образом, при использовании графена в качестве носителя, электрокаталитические характеристики PBV / PBK для графеновых гибридных катализаторов могут быть улучшены следующим образом:

(1) Гибридизация между графеном и СПМ-катализаторами может эффективно улучшить дисперсность загруженных катализаторов и, таким образом, обеспечить обильные открытые активные центры.

(2) Соединение катализаторов СПМ с графеном приводит к сильному процессу переноса заряда от СПМ к графену, что приводит к более положительно заряженным металлическим центрам, что облегчает электрокаталитический процесс.

(3) Графен обеспечивает хорошую проводящую сеть между катализаторами и тем самым ускоряет кинетику переноса заряда в PBV / PBK.

(4) Графен обладает хорошей химической стабильностью и может подавлять обесцвечивание, агрегацию и спекание катализатора в жестких условиях реакции.

Также можно утверждать, что графен наиболее эффективно использовать для PBV (т.е. на электроде, где идет выделение водорода), поскольку на противоположном электроде он будет окисляться и переходить в оксид графена, который является диэлектриком.

I.2.3 Послойный синтез электрокатализаторов для реакции выделения кислорода на основе оксидов (гидроксидов) переходных металлов (на примере Fe и Ni)

Электролиз воды ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) является одним из наиболее перспективных подходов к накоплению и преобразованию энергии, поскольку это экологически чистая и возобновляемая технология. Однако реакция анодного выделения кислорода является кинетически вялотекущей по сравнению с катодной реакцией выделения водорода, поэтому огромные усилия ученых были направлены на поиск

высокоэффективных нетоксичных электрокатализаторов для РВК, которые сопоставимы или превосходят эталонные драгоценные оксиды Ru и Ir [60].

Одними из предложенных для этой цели материалов стали оксиды и оксигидроксиды переходных металлов. Такие электрокатализаторы снижают значения перенапряжения во время электролиза и, таким образом, делают его менее энергоемким. Обычно из всех оксидов и оксигидроксидов чаще всего используют оксид кобальта [61, 62], оксид кобальта-никеля [63], оксид кобальта-марганца [64], оксид или гидроксид железа-никеля [65] и оксигидроксид железа. Эти соединения на самом деле являются полупроводниками и имеют более низкую проводимость, чем металлы. Толстые пленки этих полупроводников увеличат перенапряжение РВК из-за увеличения сопротивления переноса заряда. Поэтому практичным способом улучшения характеристик этих материалов является контроль толщины слоя при их синтезе на высокопроводящих подложках. Поэтому одним из наиболее интересных методов синтеза подобных материалов является метод ИН.

В работе [66] был предложен способ синтеза методом ИН электрокатализатора $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{NiS}/\text{c-CuO}/\text{Cu}$ на подложке Cu/CuO (рис. 8). При таком синтезе на его первом этапе на поверхности исходной медной фольги формировали при помощи метода циклической вольтамперометрии коралловидную структуру с развитой поверхностью, обрабатывая ее под напряжением сначала в растворе серной кислоты, а затем в растворе KOH.

Следующей стадией было получение пленки NiS методом ИН. Для этого подложку последовательно погружали в химические емкости, содержащие:

1. 0,01M раствор NiSO_4 в этаноле,
2. этанол,
3. 0,01M раствор Na_2S в этаноле
4. этанол.

Время погружения в каждую химическую емкость составляло 1 минуту. После одного такого цикла ИН электрод высушивали под инфракрасной лампой. Для достижения оптимальной толщины пленки NiS эту процедуру повторяли 15 раз. Затем на электроде выращивали слой $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для этого подложку со слоем сульфида меди также последовательно погружали в 4 емкости, содержащие:

- 1) 0,01 М раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в этаноле,
- 2) этанол,
- 3) 0,01 М раствор NaOH в этаноле,
- 4) этанол.

Как и при выращивании нанослоев NiS время погружения в каждый раствор составляло 1 минуту и было выполнено 15 циклов синтеза.

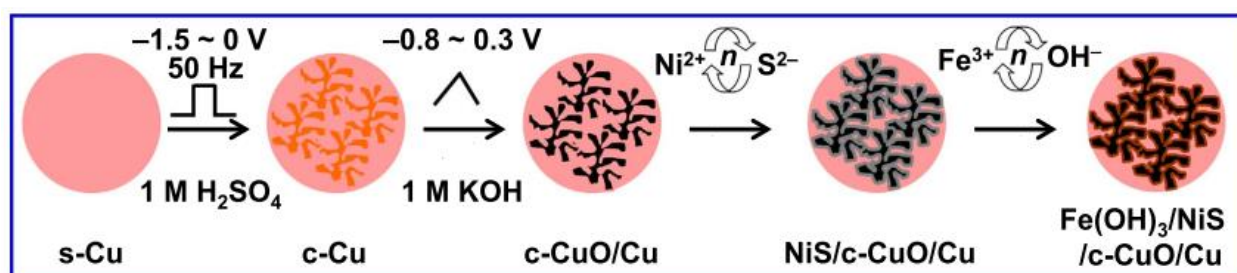


Рис. 8. Схематическое изображение стадий синтеза $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{NiS}/\text{CuO}/\text{Cu}$ электрода [66].

После проведения синтеза были измерены электрохимические характеристики полученного электрода. Полученный образец продемонстрировал очень низкое значение перенапряжения (257 мВ) и длительную стабильность (10 часов) в растворе щелочи.

Также низкие значения перенапряжения были получены в исследовании [67]. В этой работе были синтезированы нанослои двойных гидроксидов Co/Fe и Co/Ni для электрокаталитической реакции анодного выделения кислорода. На первых стадиях синтеза, как и в предыдущей работе, была получена подложка CuO/Cu с помощью вольтамперометрии. Затем на полученный электрод наносился двойной гидроксид методом ИН, при этом, подложку последовательно погружали на 1 минуту в следующие растворы:

- 1) 0,03 М раствор $\text{CoCl}_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в этаноле (с различными соотношениями Co/Fe), на этом этапе на подложке адсорбировались ионы кобальта и железа, либо нитрат железа заменялся на ацетат никеля, для получения гидроксида Co/Ni ,
- 2) этанол в качестве промывной жидкости,

3) 0,1 М раствор NaOH в этаноле, при этом на подложке гидроксид-ионы адсорбировались и взаимодействовали с Co^{2+} и Fe^{3+} (либо Co^{2+} и Ni^{2+}). В результате на подложке образовывался слой $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (или $\text{Ni}(\text{OH})_2$),

4) этанол.

Вышеописанные действия представляют собой один цикл реакции ИН. Всего выполнялось 20 циклов. Полученные образцы показали высокую стабильность в растворе щелочи на протяжении 10 часов и сравнительно низкие значения перенапряжений для РВК, а именно, 275мВ для двойного гидроксида Co/Fe и 285мВ для двойного гидроксида Co/Ni.

Представленные результаты наглядно демонстрируют, что использование метода ИН для получения нанослоев двойных гидроксидов являются многообещающей стратегией для синтеза высокоэффективных полупроводниковых катализаторов РВК при электролизе воды.

I.2.4 Послойный синтез оксидов и гидроксидов меди (I, II)

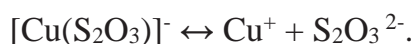
В последние годы наноструктурные полупроводниковые материалы широко используются во всех областях техники. Среди таких веществ особый интерес представляют полупроводниковые оксиды, благодаря своей сравнительно высокой электронной проводимости и уникальным оптическим свойствам. Основным преимуществом использования оксидов, в отличие от других материалов будущего, является их стабильность в суровых условиях окружающей среды. Еще одним преимуществом является то, что большинство оксидных материалов абсолютно нетоксичны. Поэтому процесс изготовления устройства становится безопасным для окружающей среды и экономически эффективным, что делает их идеальными материалами для крупномасштабного фотоэлектрического применения. Они широко используются в оптоэлектронных устройствах, таких как газовые датчики, оптические накопители, тонкопленочные транзисторы и солнечные батареи. Тонкие пленки из оксида меди и полупроводника, принадлежащие к проводящей оксидной группе p-типа, обычно используются для производства солнечных элементов.

В этом активно развивающемся направлении особый интерес представляют оксиды меди (I) и (II), также известные как как тенорит (CuO) и куприт (Cu_2O) [68]. Они являются хорошо известными полупроводниками p-типа и имеют прямую запрещенную зону. Важным достоинством оксида меди (I) является то, что тонкие пленки Cu_2O могут образовываться при комнатной температуре без высокотемпературного отжига.

Для улучшения свойств оксида меди и их экономичного производства очень важен выбор метода получения пленок этого вещества. В зависимости от области применения получаемых оксидов, исследователями применялись различные подходы к этому синтезу, такие как золь-гель [69], импульсное лазерное осаждение [70], CVD [71], химическое осаждение в ванне [72], радиочастотное магнетронное распыление [73] и реактивное термическое испарение [74]. Но в рамках данной работы особый интерес представляют пленки, полученные методом ИН, отличающегося простотой и экономичностью, а также возможностью получения пленок при низкой температуре.

Впервые кислородное соединение меди было методом ИН получено в работе, выполненной в работе [75], выполненной на кафедре химии твердого тела химического факультета СПбГУ. Целью данной работы являлось изучение возможности синтеза методом ИН на примере пероксида меди нанослоев пероксидов металлов. В качестве реагентов при синтезе использовались водные растворы нитрата меди и водно-спиртовые растворы ацетата меди, а также водные и водно-спиртовые растворы перекиси водорода и аммиака, а в качестве подложек - монокристаллический кремний. Синтез проводили следующим образом. Подложку после промывки в ацетоне, травления в плавиковой кислоте, обработки в кипящей воде помещали на 2-3 мин в 2% раствор H_2O_2 с $\text{pH}=9$, заданным путем добавления NH_4OH . Далее после отмывки от избытка реагентов последовательно обрабатывали в растворе аммиаката меди, промывной жидкости, 2% растворе H_2O_2 и вновь в промывной жидкости. Время обработки в каждом из растворов составляло от 0.5 до 3 мин. Одна последовательность обработок, в результате которой на поверхности образовывался слой пероксида, составляла один цикл наслаивания. Таким способом были синтезированы слои в результате 1-15 циклов ИН.

В свою очередь методика получения нанослоев Cu_2O с помощью метода ИН была предложена в работе [76]. Данная методика схематично представлена на рисунке 9. Прежде всего, стеклянные подложки были очищены от примесей путем обработки в концентрированной хромовой кислоте в течение двух часов и затем в ацетоне. Далее в первой химической емкости был получен одномолярный раствор гидроксида натрия и затем он был нагрет до температуры 70°C . Во второй химической емкости был приготовлен и тщательно перемешан раствор, содержащий тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и сульфат меди (CuSO_4) из расчета 0,1М/литр каждого вещества. При этом в растворе происходили следующие превращения:



В третьей химической емкости находилась вода в качестве промывной жидкости.

Стеклянная подложка вертикально погружалась поочередно в каждую емкость на 15 секунд. В первой происходила адсорбция гидроксид-ионов на стеклянной поверхности, во второй - ионы Cu^+ взаимодействовали с гидроксид-ионами с образованием оксида меди:



После этого подложку погружали в дважды дистиллированную воду с целью удаления непрореагировавших ионов Cu^+ и OH^- . Описанные действия представляли собой один цикл ИН. Для получения нанослоев вещества авторы статьи выполняли по тридцать циклов в рамках одного синтеза.

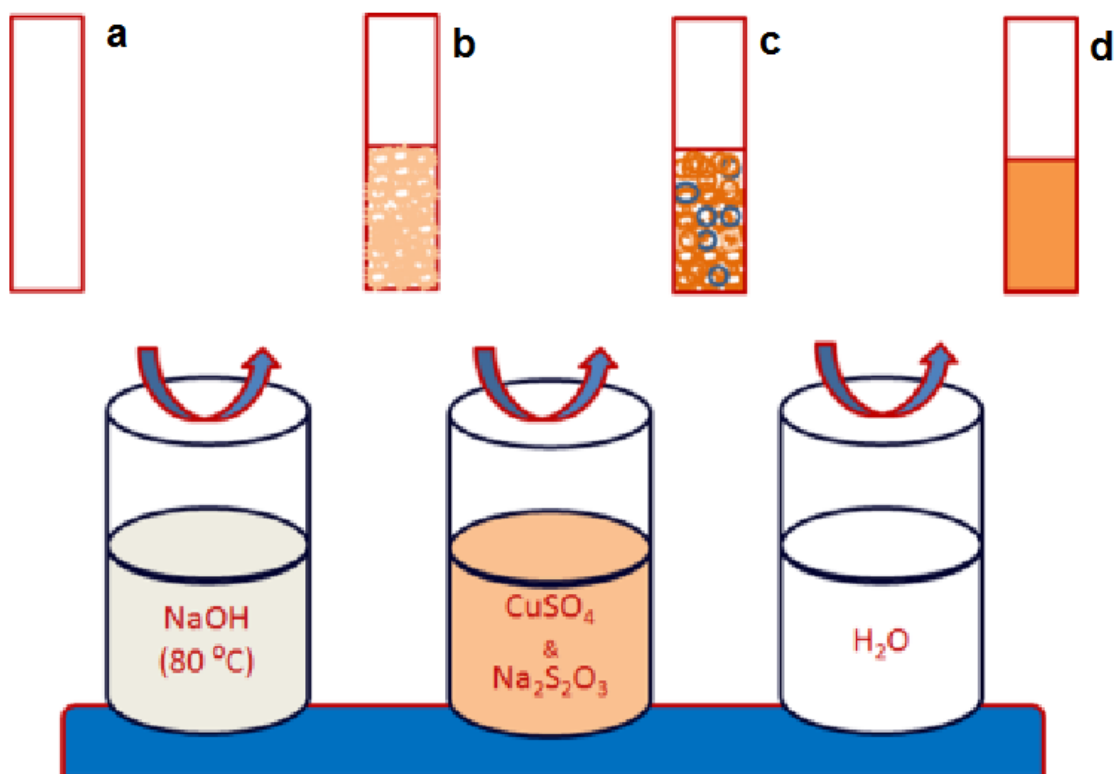


Рис. 9. Схематическое изображение получения пленок оксида меди методом ИИ [77]. а) Подложка до обработки, б) подложка после обработки в гидроксиде натрия, в) подложка после обработки в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и CuSO_4 , г) подложка после отмывки дистиллированной водой.

В дальнейших исследованиях авторами не раз предпринимались попытки подобрать оптимальные условия для выполнения данного синтеза. Например, в работе [78] изучалась морфология и оптические свойства пленок Cu_2O в зависимости от выбора соли меди. В качестве реагентов были использованы четыре различных соли, а именно, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Синтез проводился при относительно низкой температуре 60°C . Данное исследование показало, что не наблюдается больших различий в структуре образующихся пленок, но более совершенные кристаллы наблюдались при использовании ацетата меди.

Также исследователями проводился поиск оптимальной температуры проведения синтеза. В статье [79] слои оксида меди получали на подложке, состоящей из смешанного оксида индия-олова (ИТО). Для этого в процессе синтеза температуру раствора NaOH варьировали от 40 до 80°C . Для полученных пленок

были изучены оптические свойства и фотопроводимость. Из рентгеноструктурного анализа было установлено, что с повышением температуры синтеза уменьшается количество дефектов кристаллической решетки и растет степень кристалличности. На рис. 10 приведены результаты изучения методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образцов, полученных при различных температурах.

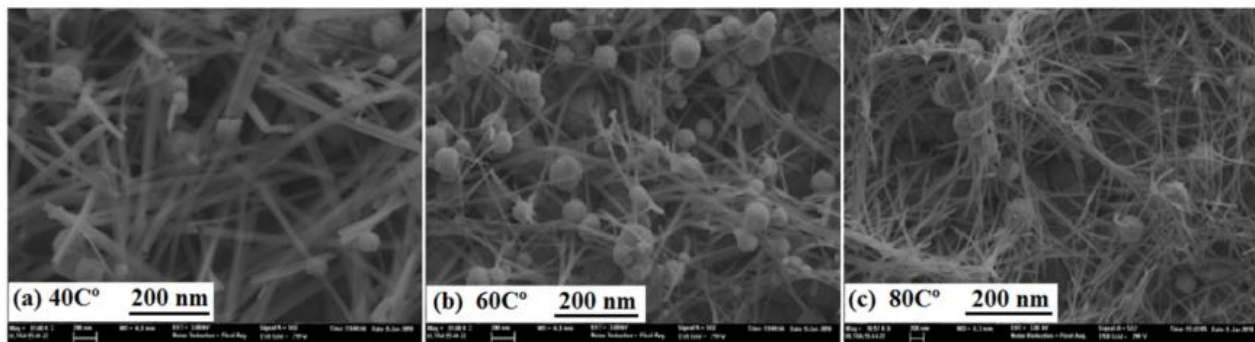


Рис. 10. СЭМ-изображения тонких пленок Cu_2O , полученных методом ИН, при различных температурах подложки: (a) 40 ° С, (b) 60 ° С и (c) 80 ° С. [79]

В свою очередь, на электрохимические свойства полученных нанослоев оксида меди может влиять температура прокаливания пленки. В публикации [80] исследователи нанесли пленки Cu_2O на стеклянные подложки при 70 ° С методом ИН в результате 40 циклов. Затем пленки отжигали в воздушной атмосфере при температурах 100, 300 и 500 ° С в течение 1 часа и исследовали влияние температуры отжига на физические свойства. При нагревании выше 300 ° С происходило окисление меди и изменение кристаллической решетки с купритной, соответствующей Cu_2O , на теноритную, соответствующую CuO . Если СЭМ-изображения пленок Cu_2O , нанесенных на подложки ИТО в диапазоне 40–80 ° С, свидетельствуют о том, что они образованы массивом нанопроволоки (рис. 8), то в данном эксперименте на микрофотографиях (рис. 11) было обнаружено, что пленка однородно распределена по поверхности в виде сферических частиц и маленьких частиц в форме стержней. Авторы статьи предполагают, что стержнеобразные частицы возникли из-за недостатка ионов OH^- , адсорбированных на поверхности стеклянной подложки из раствора гидроксида натрия. У образца, прогретого при 100°C не наблюдается значительного изменения размера частиц по сравнению с

исходным образцом (рис. 11 (b)). На рис. 11 (c) показано изображение тонкой пленки Cu_2O , отожженной при 300°C , которая приобрела более плотную упаковку. На рис. 11 (d) показано изображение тонкой пленки Cu_2O , отожженной при 500°C , в которой границы кластеров исчезли под влиянием температуры и структура стала еще более плотной.

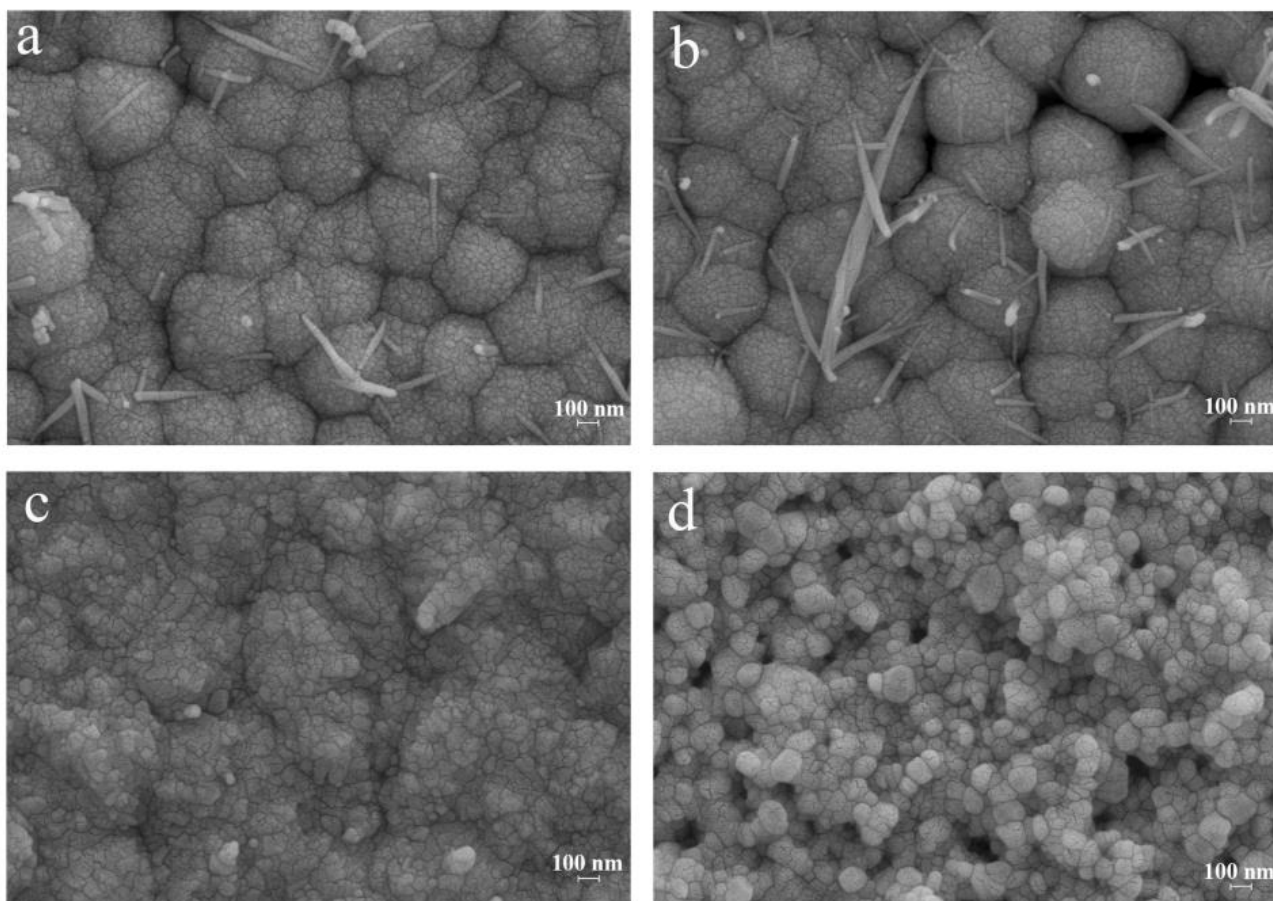


Рис. 11. СЭМ-изображения тонких пленок оксида меди после отжига при различных температурах: (a) без отжига, (b) 100°C , (c) 300°C , (d) 500°C . [80]

Изучение методом СЭМ показало, что при повышении температуры отжига расстояния между частицами уменьшались, в то время как размеры самих частиц увеличивались, и распределение частиц по размерам становилось более однородным. Также в данной статье было установлено, что значение оптического пропускания исходного образца в видимой области спектра при длине волны света равной 550 nm составляет 37% и это значение имеет тенденцию к снижению до 33%,

23% и 2% для образцов, прогретых при больших температурах, а значение ширины запрещенной зоны после прогрева уменьшается от 2,57 эВ до 1,91 эВ.

В ряде работ исследовалось легирование пленки Cu_2O различными ионами. Например, в работе [81] в химическую емкость, содержащую сульфат меди и тиосульфат натрия добавляли 1, 2, 5 и 10 массовых процентов сульфата кобальта (CoSO_4). Исследование полученных пленок с помощью СЭМ показало, что при повышении концентрации кобальта (до 10 масс. %) сферические зерна постепенно превращались в кубические и игольчатые структуры. Пропускание пленки уменьшалось с увеличением концентрации Co . Изучение магнитных свойств пленки ($M - H$) с помощью VSM (магнетометрии с вибрирующим образцом) показало, что ферромагнитные свойства проявляются, когда концентрация ионов Co^{2+} максимальна и составляет 10 масс. %.

В исследовании [82] оксид меди легировали железом, как и в предыдущей работе, добавляя при синтезе в химическую емкость с сульфатом меди и тиосульфатом натрия 1, 2 и 5 массовых процента сульфата железа. При этом авторы отмечают, что образец, допированный 5 масс. % Fe продемонстрировал значительные улучшения свойств по сравнению с нелегированными образцами. Оптические исследования показали, что значения коэффициента пропускания и оптической ширины запрещенной зоны являются максимальными для образца с наибольшей концентрацией ионов Fe . В свою очередь, магнитные измерения показали, что нелегированные расплавы Cu_2O демонстрируют диамагнитное поведение, а при максимальном уровне легирования ионами железа, допированный оксид ведет себя как антиферромагнитный материал.

В последнее время повышенное внимание уделяется разработке электрокатализаторов для разложения воды, поскольку электролиз часто является необходимой стадией преобразования энергии при ее сохранении. Метод энергосбережения с электролизом воды позволяет решить проблемы цикличности и нестабильности получения энергии в областях солнечной и ветровой энергетики, а также использования свободной мощности в периоды без пиковой нагрузки, например, в ядерной энергетике. Одной из существенных особенностей преобразования энергии является ее экологичность, поскольку для этого процесса

требуются только вода и электричество, а конечными продуктами являются газообразный водород и кислород. Их можно использовать, например, в качестве топлива для так называемых топливных элементов, которые вырабатывают воду, в качестве продукта реакции и электричества. Чтобы снизить энергозатраты на электролиз воды, можно использовать специальные электрокатализаторы для снижения перенапряжения.

Среди этих электрокатализаторов большое внимание уделяется электрокатализаторам для реакции выделения кислорода, поскольку стадия выделения кислорода является лимитирующей, так как этот процесс является многофазным и включает протон-связанный транспорт четырех электронов и образование кислород-кислородной связи. Наиболее распространенными катализаторами являются дорогостоящие диоксид иридия (IrO_2) и диоксид рутения (RuO_2) [83]. Одной из наиболее активных областей исследований, касающихся РВК, является открытие новых электрокатализаторов, состоящих из общедоступных переходных металлов, таких как Ni, Co и Fe. В работе [84] упоминается, что катализаторы на основе оксидов (гидроксидов) никеля и железа, обладающие относительно низким перенапряжением и высокой устойчивостью к окислению в щелочной среде, являются одними из лучших. Например, нам известны электрокатализаторы на основе легированных Fe (III) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [85], полых наносфер $\text{Ni}_x\text{Fe}_3\text{O}_{4-y}$ [86], сплавов Ni и Fe [87], легированных Fe нанотрубок NiO_x [88], слоистый двойной гидроксид Ni и Fe [89], интеркалированный слоистый двойной гидроксид Ni и Fe [90] и т. д. Этому вопросу посвящено несколько обзоров, например, [88]. Примечательно, что большинство этих электрокатализаторов относятся к соединениям, образованным двумерными нанокристаллами, исследованиям которых в последнее время уделяется повышенное внимание.

Учитывая практическую сложность синтеза электрокатализаторов, до настоящего времени использовалось множество методов препаративной неорганической химии, например, метод соосаждения [91], процесс катионного обмена [92], гидротермальный метод [93], электрохимический метод [94] и др. Мы полагаем, что некоторые проблемы, связанные с производством электрокатализаторов, могут быть решены с помощью применения при синтезе

метода ИН [95], который позволяет наносить нанослои с прецизионно заданной толщиной на поверхность электродов сложной формы в рамках «мягкой химии» и практически при комнатной температуре, а также выполнять синтез с использованием коммерчески доступных и разбавленных растворов солей и т. д. Эти особенности метода ИН определили его эффективность, например, при создании новых суперконденсаторных электродов [96], сенсоров активных элементов [97] и т. д. Важно, что сам синтез может быть выполнен без использования растворов полиэлектролитов [98], которые могут существенно увеличивать электрическое сопротивление наносимого слоя.

Глава II. Экспериментальная часть

II.1 Методики стандартизации поверхности подложек

В качестве подложек для синтеза нанослоев использовались пластины монокристаллического кремния марки КЭФ с ориентацией $\langle 100 \rangle$ и размером примерно 0,35 x 10 x 25 мм, пластины никелевой фольги размером 0,3 x 4 x 25 мм и образцы пеноникеля производства «ЭКАТ» (пористость 80 PPI) с размером около 0,25 x 10 x 10 мм.

Пластины монокристаллического кремния промывали в ацетоне для удаления органических примесей и далее травили в концентрированной HF в течение 15 минут, затем многократно отмывали от избытка кислоты дистиллированной водой. Далее обрабатывали в течение 20 минут в разбавленном растворе KOH с pH около 9,0.

Подложки из никелевой фольги и пеноникеля были предварительно обработаны в ацетоне под действием ультразвука в течении 30 минут, затем в 3M HCl в течении 15 минут для удаления поверхностного оксидного слоя. Далее подложки трижды промывали в дистиллированной воде и сушили в течение 30 минут при температуре 80 ° C [99].

II.2 Методики синтеза нанослоев

Для проведения синтеза слоев методом ИН в автоматизированном режиме была использована специальная установка, показанная на рисунке 12. Установка состоит из блока управления, электромеханического привода, емкостей с химическими реагентами и блока подачи промывной жидкости. Ее испытания показали возможность выполнения синтеза слоев в процессе 100 и более циклов наслаивания.

Прошедшие предварительную обработку подложки последовательно обрабатывали путем погружения в растворы реагентов по определенной схеме, образующей элементарный цикл ИН, а именно в раствор первого реагента затем в промывную жидкость, далее в раствор второго реагента и снова в промывную жидкость. В результате такой обработки на поверхности подложки происходило

образование одного нанослоя синтезированного вещества. Синтез последующих слоев осуществлялся за счет многократного повторения циклов ИН.



Рис. 12. Изображение автоматизированной установки АК-5М для синтеза нанослоев методом ИН. 1 – микропроцессор, 2 – электромеханический привод, 3 – емкости с реагентами, 4 – емкости с промывной жидкостью.

Для проведения синтезов были использованы следующие реактивы: $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.), NH_4OH (о.с.ч.), NH_4NO_3 (х.ч.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (х.ч.), KOH (х.ч.), CoCl_2 (х.ч.), NaBH_4 (х.ч.).

II.3 Методика получения графена

Суспензию графена в воде получали по методике электрохимического расщепления графита, описанной в работе [100]. Для этого использовалась электрохимическая ячейка, в которой роль рабочего электрод выполнял графитовый электрод, вспомогательным электродом служил платиновый, а электролитом являлся 1 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Электрохимическую реакцию расщепления графита проводили в течение 1 часа при напряжении +10 В. Схема происходящего при этом процесса представлена на рис. 13d. Полученный осадок графена промывали дистиллированной водой, а затем обрабатывали ультразвуком в течение 2 часов.

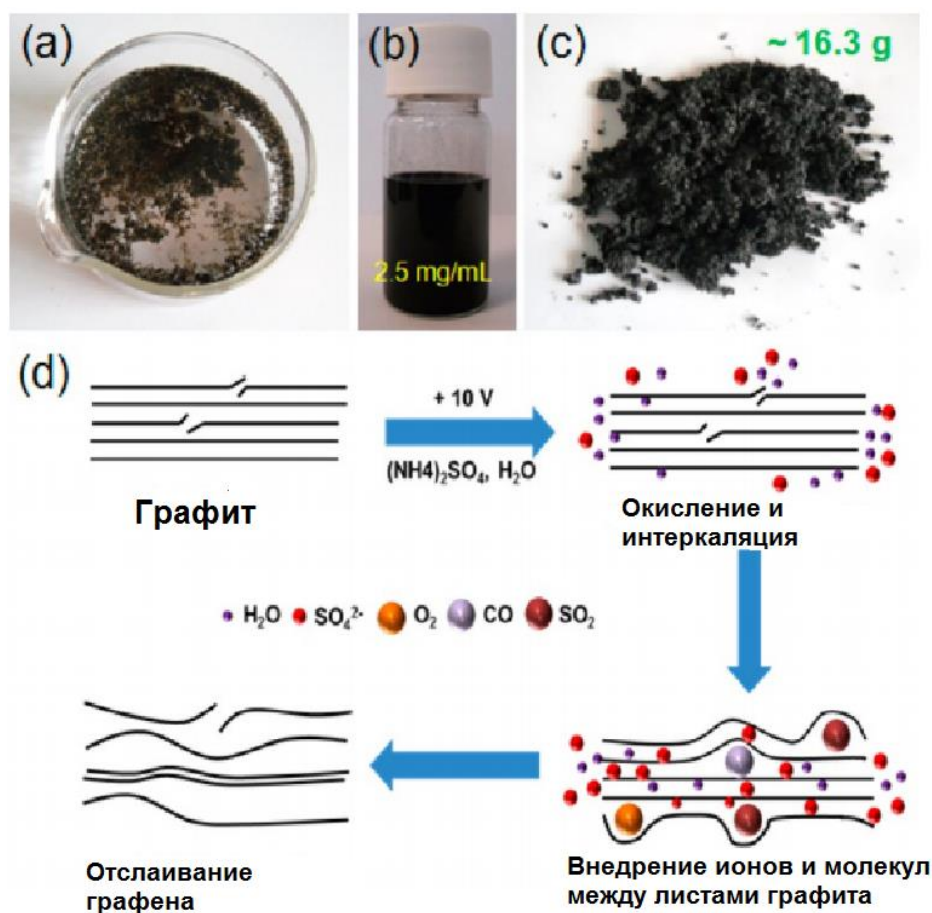


Рис. 13. а) Хлопья графена после электрохимического отслаивания, б) диспергированный графен в растворе ДМФА (диметилформамид), с) порошок графена (~ 16,3 г). d) Схема процесса электрохимического расщепления графита. [100]

II.4 Методики исследования синтезированных слоев

Синтезированные слои нанокompозитов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Исследование морфологии синтезированных слоев проводили методами сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа Zeiss EVO-40EP при ускоряющем напряжении 20 кВ. Состав слоев нанокompозитов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью энергодисперсионного анализатора Oxford INCA350 с детектором площадью 30 мм².

II.5 Методика изучения электрокаталитических свойств синтезированных слоев в реакциях выделения кислорода и водорода при электролизе воды в щелочной области

Электрохимические характеристики электродов, обработанных по методике ИН, определяли на установке, состоящей из управляемого компьютером потенциостата IPC 2000 и 3-х электродной электрохимической ячейки (рис. 14), в которой в качестве рабочего электрода использовались пластины никеля со слоями, синтезированными методом ИН, а платиновая фольга и хлорсеребряный электрод служили соответственно вспомогательным электродом и электродом сравнения. В качестве электролита при определении электрохимических характеристик электродов использовались растворы 1 М NaOH. Потенциалы перенапряжения, полученные в этом исследовании, были откалиброваны для обратимого водородного электрода (E_{RHE}) в соответствии с уравнением Нернста [52]:

$$E_{RHE} = E^{\circ}_{Ag/AgCl} + 0.059 \cdot pH + E_{Ag/AgCl}, \quad (2.1)$$

где $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$ – стандартный потенциал для хлорсеребряного электрода, а $E_{Ag/AgCl}$ потенциал хлорсеребряного электрода, полученный при измерении. Все измерения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении в 1 М водном растворе KOH (pH=14), который использовался в качестве электролита.

Полученные образцы были изучены с помощью метода циклической вольтамперометрии, как материалы для катализаторов РВК. Значение перенапряжения было определено из поляризационных кривых, полученных при

линейной развертке потенциала со скоростью развертки 5 мВ/с для различных плотностей тока.

Перенапряжение РВК рассчитывалось по формуле:

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1,23 \quad (2.2)$$

где η – перенапряжение РВК, E_{RHE} – измеренное значение потенциала электрода, отнесенное к значениям потенциала для обратимого водородного электрода.

Также, для оценки каталитической активности был рассчитан наклон Тафеля из касательной к графику зависимости логарифма плотности тока ($\log(i)$) ($i=j/j_0$) от перенапряжения (η), в соответствии с уравнением:

$$\eta = b \cdot \log(j/j_0), \quad (2.3)$$

где b – коэффициент Тафеля, η – перенапряжение выделения газа, j – плотность тока, а j_0 – плотность тока обмена. Коэффициент Тафеля характеризует кинетику процессов, протекающих на поверхности катализатора. Чем меньше его значение, тем более низкое перенапряжение требуется для достижения необходимой плотности тока при выделении кислорода.

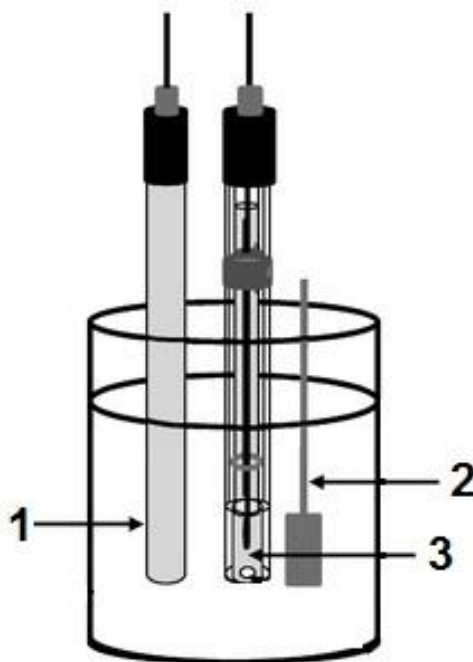


Рис. 14. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки. 1 - рабочий электрод (пеноникель со слоями, синтезированными методом ИН), 2 - вспомогательный электрод (платиновая фольга), 3 - электрод сравнения (хлорсеребряный).

II.6 Синтез и исследование нанослоев $\text{Cu}_{0,5}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Реагентами для синтеза нанослоев $\text{Cu}_{0,5}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ служили водный раствор смеси солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4NO_3 с концентрациями соответственно 0,01 М и 0,1 М и pH равным 9,5, достигаемым путем добавления к смеси по каплям при интенсивном перемешивании концентрированного раствора NH_4OH , а также водный раствор соли Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ с концентрацией 0,01 М и равновесным значением pH.

Синтезированный с использованием данных растворов на поверхности монокристаллического кремния слой был исследован методами рентгеноспектрального микроанализа (рис. 15) и сканирующей электронной микроскопии (рис. 16). Как следует из рис. 15 в полученном спектре можно отметить пики, соответствующие квантам рентгеновского излучения, испускаемых атомами железа, кислорода, меди, кремния и серы, причем значения их интенсивности указывает на то, что соотношение атомных концентраций данных элементов (за исключением кислорода и кремния) равно, соответственно, 0,50/1,00/0,05. При обсуждении этих результатов значения атомных концентраций кислорода и кремния не учитывали, так как первый из этих элементов входит в состав подложки, а второй – в состав синтезируемого оксида (гидроксида) и молекул воды, адсорбированных на поверхности. Среди отмеченных значений концентраций обращает на себя внимание низкое, на уровне 5 процентов значение концентрации атомов серы, которые, по-видимому, могут включаться в состав синтезируемого слоя на стадии обработки подложки в растворе соли Мора и, в основном, удаляются при промывке подложки дистиллированной водой на стадии удаления избытка соли.

Слой характеризуется также электронной микрофотографией, на которой можно выделить в его структуре отдельные наностержни с диаметром около 5 нм и длиной до 20-30 нм.

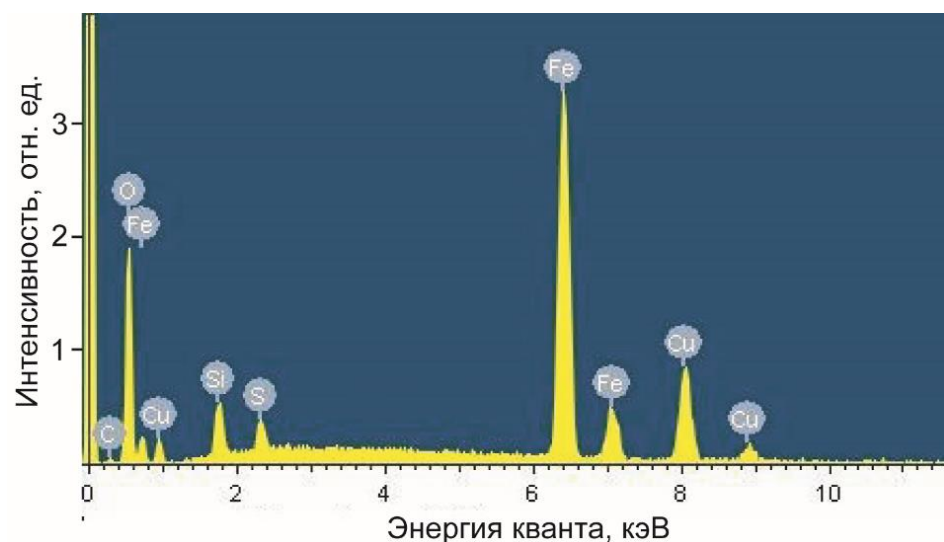


Рис. 15. Энергодисперсионный рентгеновский спектр слоя $\text{Cu}_{0.5}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности кремния, синтезированного в результате 30 циклов ИН с использованием раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и раствора смеси солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4NO_3 .

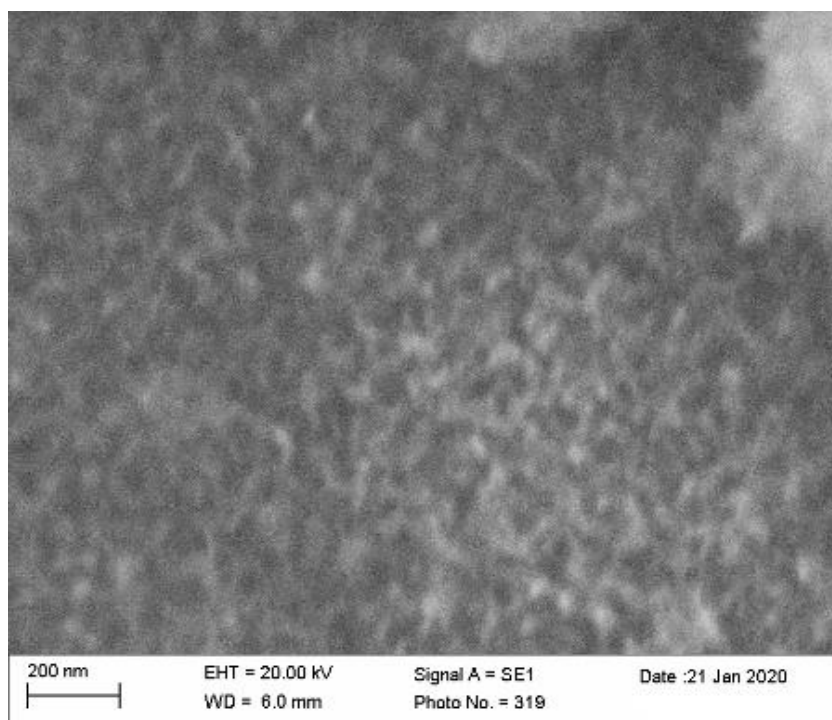


Рис. 16. Электронная микрофотография, полученная методом СЭМ, слоя $\text{Cu}_{0.5}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности кремния. Образец синтезирован в результате 30 циклов ИН с использованием раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и раствора смеси солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4NO_3 .

II.7 Синтез и исследование нанослоев $\text{Cd}_{0,1}\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)}(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Реагентами для синтеза нанослоев $\text{Cd}_{0,1}\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)}(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ служили водный раствор смеси солей $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4NO_3 с концентрациями соответственно 0,01M и 0,12 M и pH равным 8,5, достигаемым путем добавления по каплям при интенсивном перемешивании концентрированного раствора NH_4OH , а также водный раствор соли Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ с концентрацией 0,01 M и равновесным значением pH. При приготовлении раствора аммиаката меди указанное соотношение концентраций $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4NO_3 было выбрано исходя из анализа состава комплексных соединений в растворе этих солей, проведенного с использованием расчетов по программе Hydra-Medusa (рис. 17).

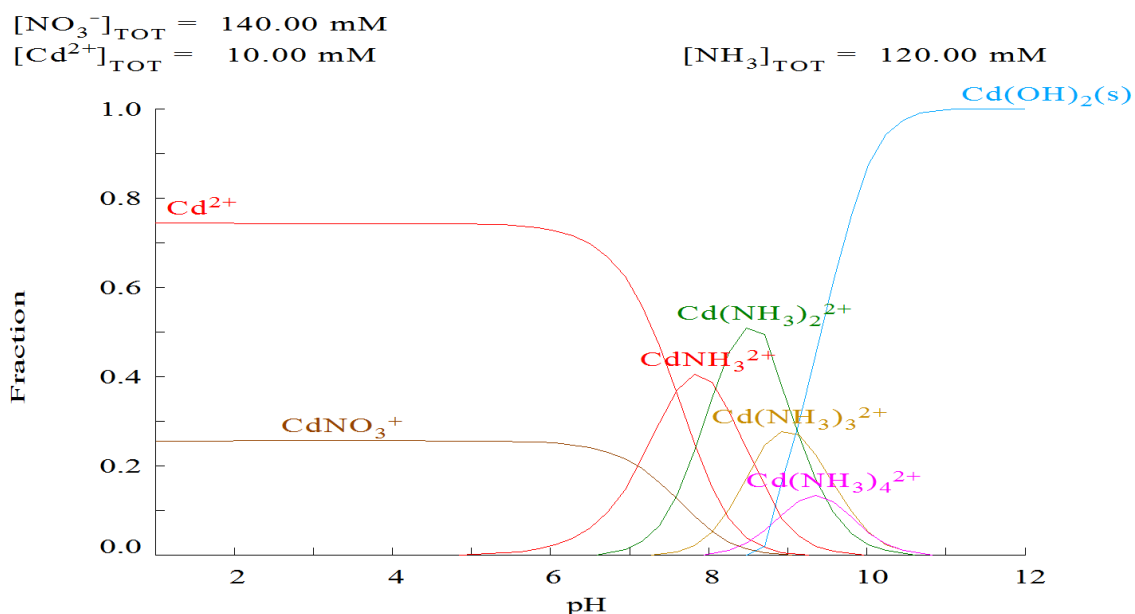


Рис. 17. Изменение мольных долей различных комплексных соединений в растворе смеси солей $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4NO_3 с концентрациями 0,01 и 0,12 M соответственно.

Как следует из результатов, приведенных на этом рисунке при концентрации соли $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ равной 0,01 M и ионов NH_4^+ равной 0,12 г-ион/л при pH равном 8,5 наблюдается практически полное растворение соли $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и образование аммиаката кадмия – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_x^{2+}$.

Синтезированный в результате 30 циклов ИН слой был исследован методом рентгеноспектрального микроанализа (рис. 18). Это позволило установить, что в состав слоя входят атомы Cd, Fe и O, при этом соотношение атомных концентраций первых двух элементов оказалось равно 0,1:1. Значение относительной концентрации кислорода в этом эксперименте не определяли вследствие того, что в состав полученного слоя входят молекулы воды. Полученный слой был охарактеризован также методом СЭМ, электронная микрофотография показана на рис. 20. На этом рисунке можно выделить отдельные 2D нанокристаллы с морфологией нанолистов толщиной 10-15 нм и планарным размером 100-200 нм, по составу отвечающие, по-видимому, слоистому двойному гидроксиду $\text{Cd}_{0,1}\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)}(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

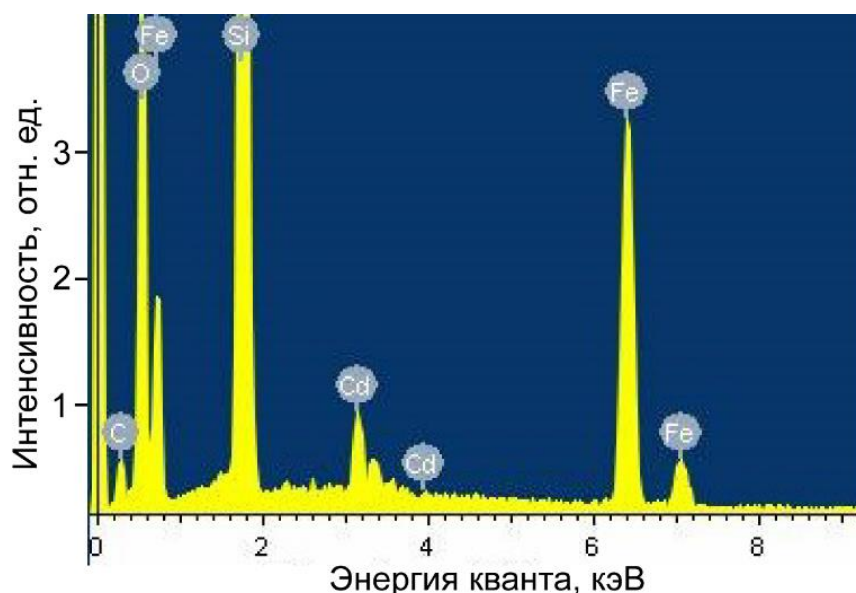


Рис. 18. Энергодисперсионный рентгеновский спектр слоя $\text{Cd}_{0,1}\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)}(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности кремния, синтезированного в результате 30 циклов ИН с использованием раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и раствора $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$.

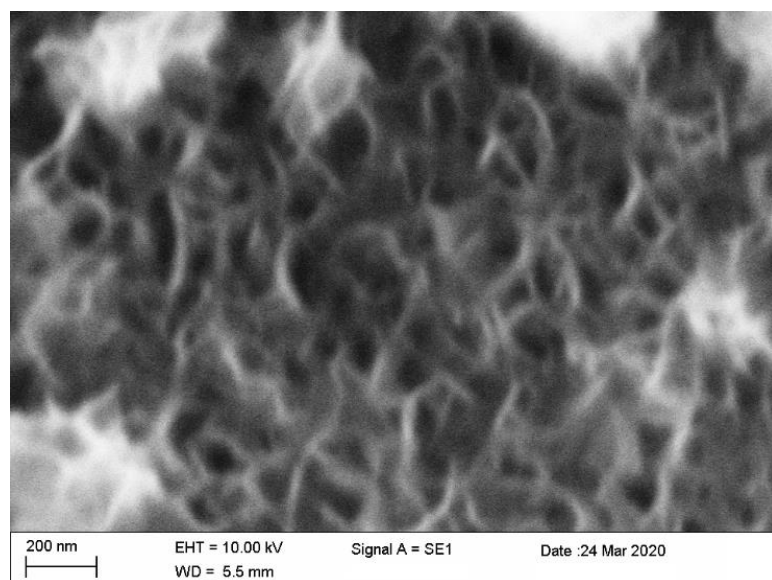
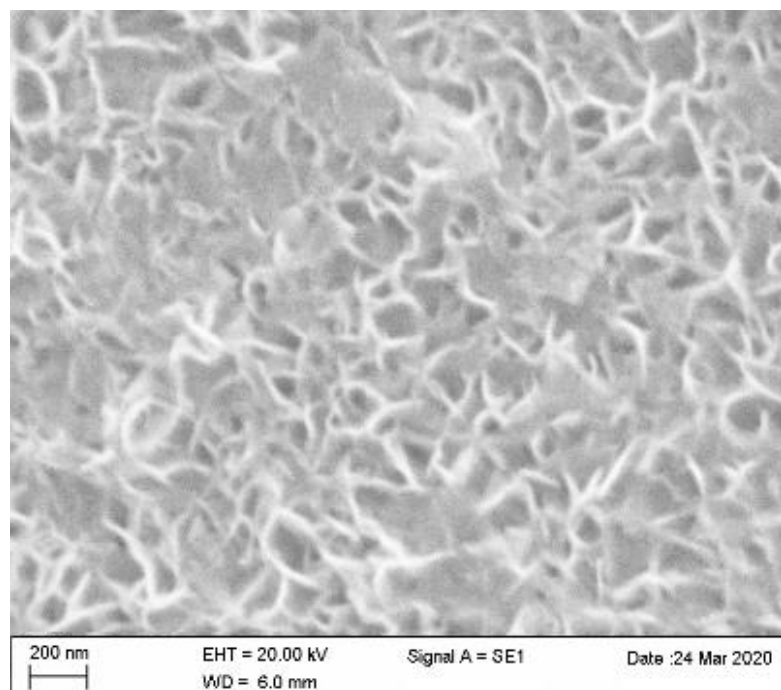


Рис 19. Электронные микрофотографии, полученные методом СЭМ при различном увеличении, слоя $\text{Cd}_{0,1}\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)(OH)}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности кремния, синтезированного в результате 30 циклов ИН с использованием раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2$ и раствора $\text{Cd(NH}_3)_2^{2+}$.

При объяснении полученных результатов, по нашему мнению, возможно использовать схемы химических реакций подобные 3.1 и 3.2, изложенные в параграфе, посвященном обсуждению результатов.

II.8 Синтез и исследование нанослоев $M_xNi_yFeO_z \cdot nH_2O$ [M – Cu(II), Zn(II)]

Для получения слоев $M_xNi_yFeO_z \cdot nH_2O$ [M – Cu(II), Zn(II)] сначала проводили в результате 30 циклов ИН синтез слоев $M_{0,5}FeO_x \cdot nH_2O$ [M – Cu(II), Zn(II)]. Для проведения этого синтеза использовали растворы $Zn(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$ соответственно с концентрацией 0,01 М и рН равным 9,5, достигаемым путем добавления по каплям раствора NH_4OH . Также использовался раствор соли Мора с равновесным значением рН и концентрацией 0,01 М. После проведения подобного синтеза подложки с полученными слоями обрабатывались в течение 1 часа в растворе аммиаката никеля с концентрацией по никелю равной 0,01 М и рН равным 9,5, далее извлекались из этого раствора, промывались дистиллированной водой и сушились на воздухе.

Слои $M_{0,5}FeO_x \cdot nH_2O$ [M – Cu(II), Zn(II)] были выбраны как объекты для последующего синтеза слоев $M_xNi_yFeO_z \cdot nH_2O$ [M – Cu(II), Zn(II)] с учетом того, что в их составе наблюдалось сравнительно высокое содержание как катионов меди, так и цинка. Предполагалось, что при обработке в растворе аммиаката никеля при выбранном значении рН часть данных катионов будет растворяться и вместо них в структуру слоя будут входить катионы никеля. Именно наличие в слое электрокатализатора катионов как никеля, так и железа, как отмечено в обзоре литературы в параграфе I.2.2 дает возможность создать наиболее эффективные электрокатализаторы для электролиза воды в щелочной области.

Действительно, как следует из результатов исследования полученных образцов методом рентгеноспектрального микроанализа (рис. 20) обработка в растворе аммиаката никеля приводит к получению на поверхности подложки слоя в состав которого наряду с атомами железа входят атомы никеля и при этом соотношение концентраций атомов цинка, железа и никеля равняется 0,4/1,0/0,5. Как следует из показанных на рис. 21 и 22 микрофотографий данная обработка приводит также к изменению морфологии исходных слоев $Cu_{0,5}FeO_x \cdot nH_2O$ и $Zn_{0,5}Fe(OH)_x$. Так на

микрофотографии первого из этих образцов можно заметить нанокристаллы с морфологией наноллистов, а второго наряду с подобными наноллистами и отдельные наностержни.

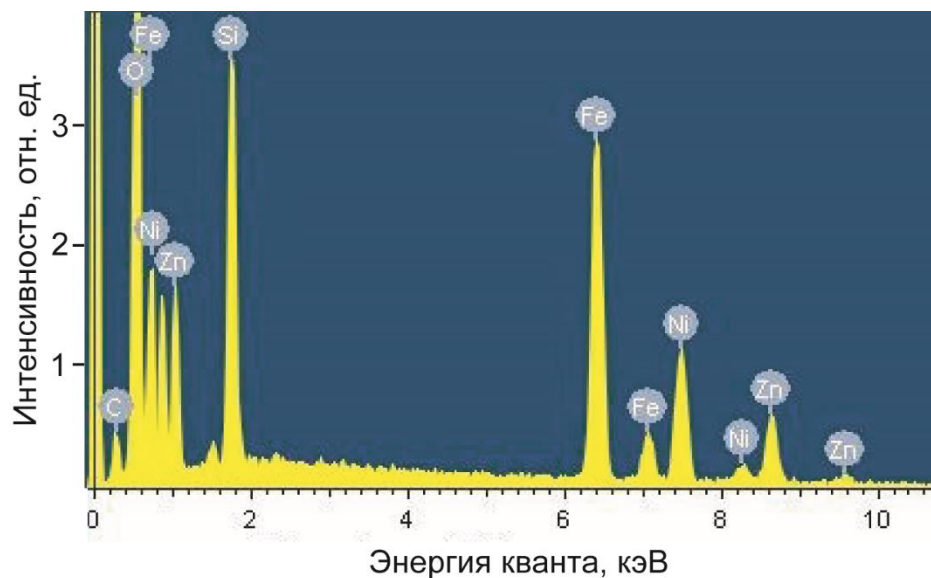


Рис. 20. Энергодисперсионный рентгеновский спектр слоя $Zn_xNi_yFeO_z \cdot nH_2O$ на поверхности кремния. Образец получен путем обработки в растворе аммиака никеля с концентрацией 0,01 М пластины кремния со слоем $Zn_{0,5}FeO_x \cdot nH_2O$, синтезированным в результате 30 циклов ИН с использованием раствора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ и раствора смеси солей $Zn(NO_3)_2$ и NH_4NO_3 .

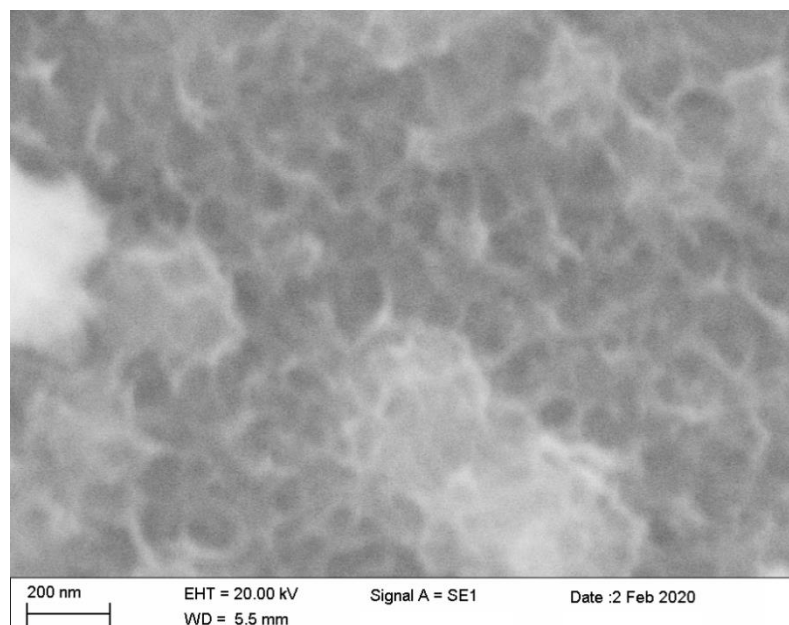


Рис. 21. Электронная микрофотография, полученная методом СЭМ, слоя $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{FeO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности кремния. Образец получен путем обработки в растворе аммиаката никеля с концентрацией 0,01 М пластины кремния со слоем $\text{Cu}_{0,5}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированным в результате 30 циклов ИН с использованием раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и раствора смеси солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4NO_3 .

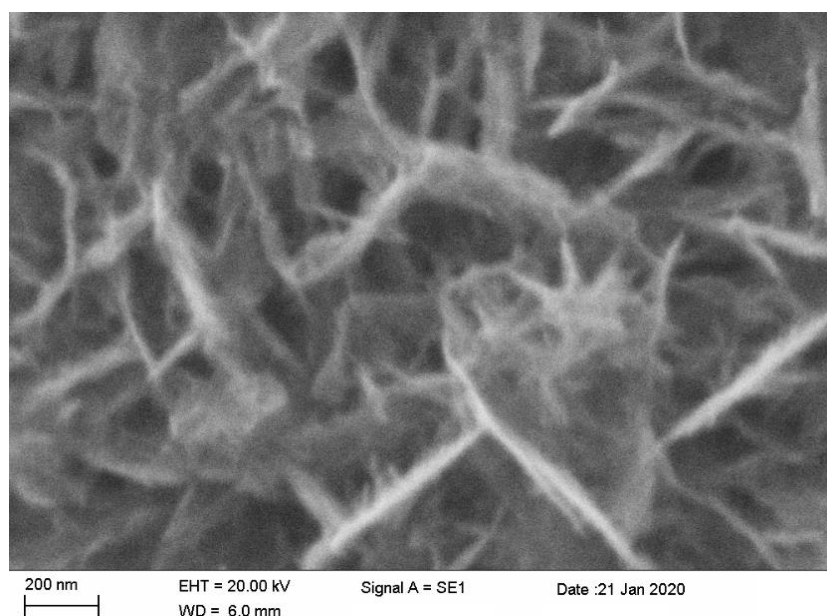
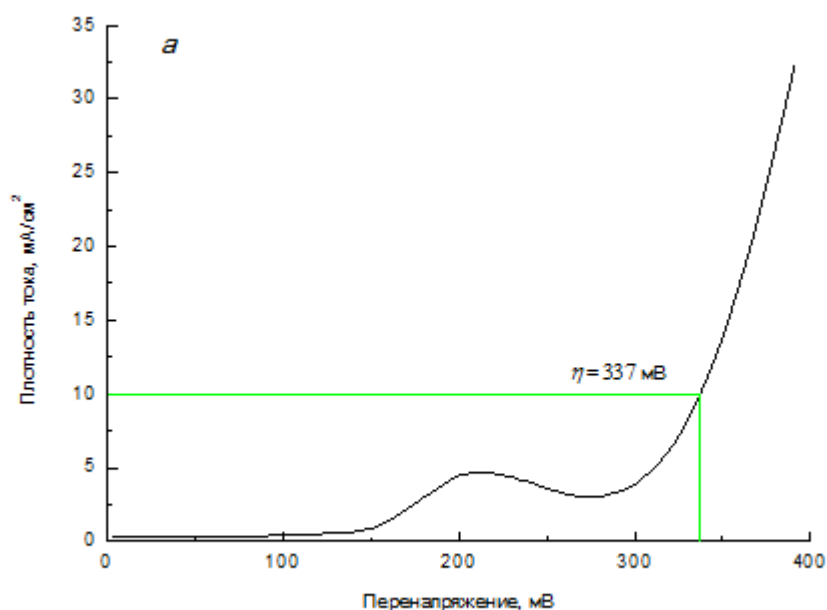


Рис. 22. Электронная микрофотография, полученная методом СЭМ, слоя $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{FeO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности кремния. Образец получен путем обработки в растворе аммиаката никеля с концентрацией 0,01 М пластины кремния со слоем $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированным в результате 30 циклов ИН с использованием раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и раствора смеси солей $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4NO_3 .

П.9 Исследование электрохимических характеристик нанослоев $M_xNi_yFeO_z \cdot nH_2O$ [M – Cu(II), Zn(II)], синтезированных на поверхности пеноникеля в реакции выделения кислорода при электролизе воды в щелочной области

Из поляризационной кривой (Рис. 23), в соответствии с уравнениями (2.1) и (2.2), было определено значение перенапряжения РВК для электродов на основе ПН с нанесенными методом ИН слоями $Cu_xNi_yFeO_z \cdot nH_2O$ и $Zn_xNi_yFeO_z \cdot nH_2O$, которое составило, соответственно, 312, 337, 363 мВ и 268, 286, 308 мВ при плотностях тока 5, 10 и 20 $mA \cdot cm^{-2}$. Как следует из полученных результатов, электрод на основе $Zn_xNi_yFeO_z \cdot nH_2O$ показывает более низкие значения перенапряжения, как в начале выделения кислорода при 10 $mA \cdot cm^{-2}$ (сдвиг потенциала 51 мВ), так и при 20 $mA \cdot cm^{-2}$ (сдвиг потенциала 55 мВ), по сравнению с $Cu_xNi_yFeO_z \cdot nH_2O$, что свидетельствует о его лучшей каталитической активности.



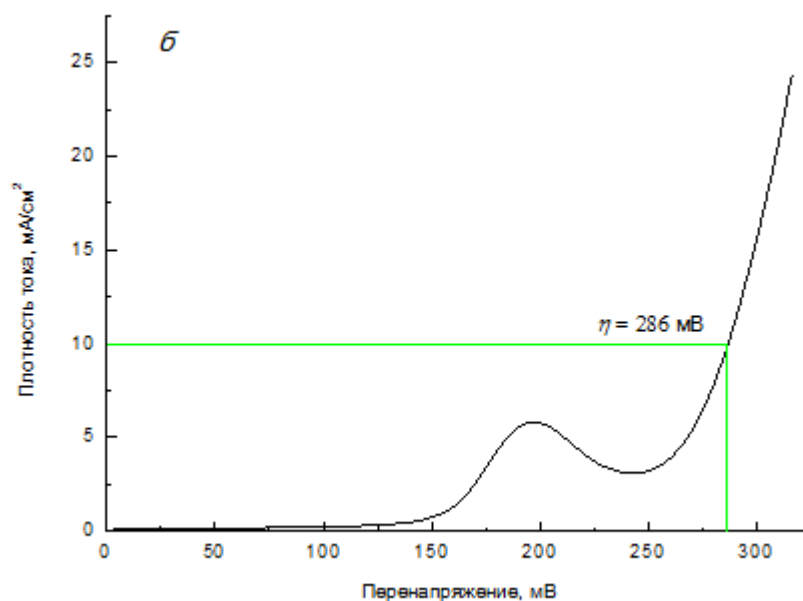


Рис. 23. Поляризационные кривые для электродов на основе ПН с нанесенными методом ИН слоями $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{FeO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{FeO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б), полученные в 1 М растворе КОН.

Также, важные результаты для оценки каталитической активности были определены из значений наклона Тафеля (Рис. 24), рассчитанного из полученных поляризационных кривых в соответствии с уравнением (2.3). Эти значения составили в 1 М растворе КОН для электродов $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{FeO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{FeO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - 96 и 69 мВ/дек, соответственно. Полученные величины наклона Тафеля, как следует из литературных данных [53], характерны для катализаторов РВК на основе оксидов переходных металлов в 1 М растворе КОН при 25 ° С. При этом электрод на основе пеноникеля с нанесенными, методом ИН, слоями $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{FeO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ проявляет лучшую каталитическую активность. Таким образом, полученный материал может быть предложен для использования в качестве электрокатализатора для РВК при электролизе воды в щелочной среде.

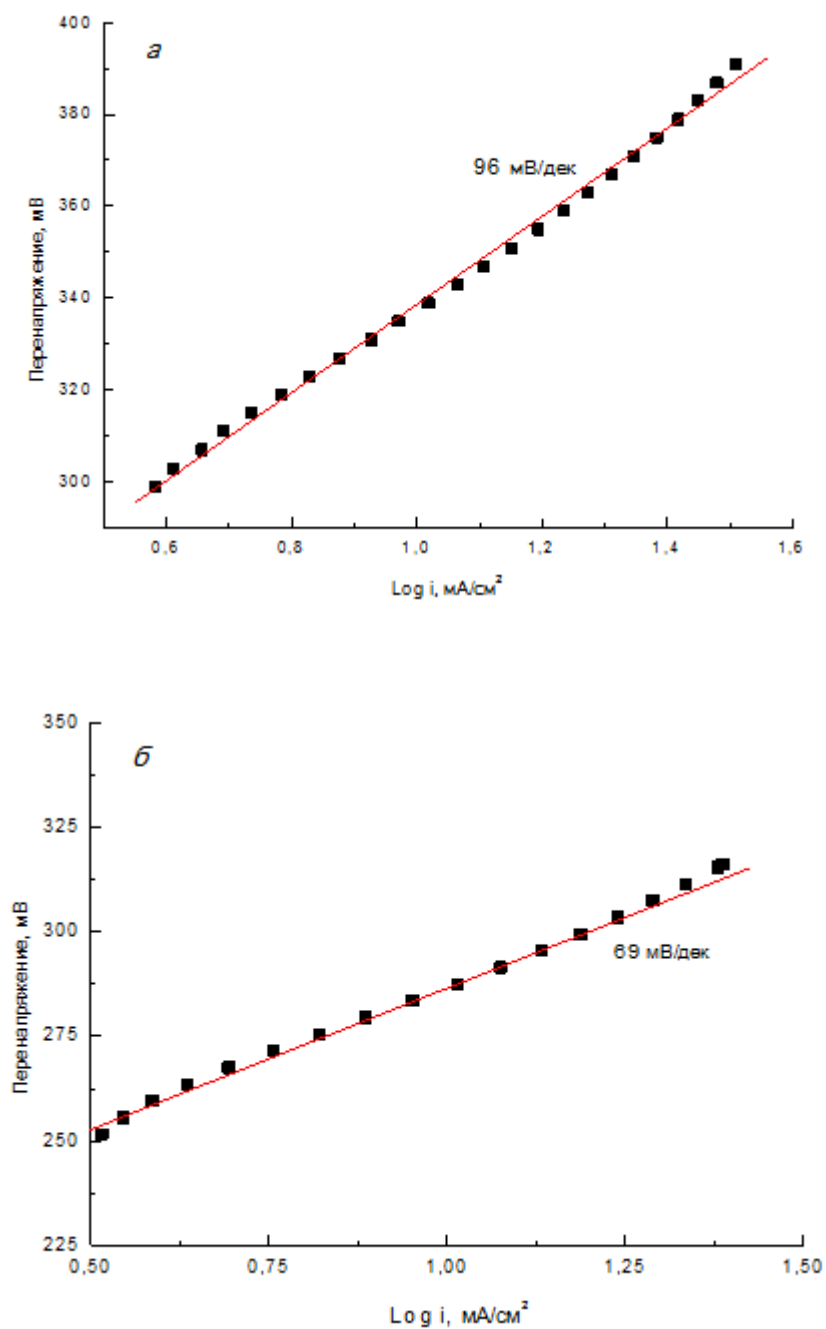


Рис. 24. Кривые наклона Тафеля для электродов на основе ПН с нанесенными методом ИН слоями $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{FeO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{FeO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б), полученные в 1 М растворе КОН.

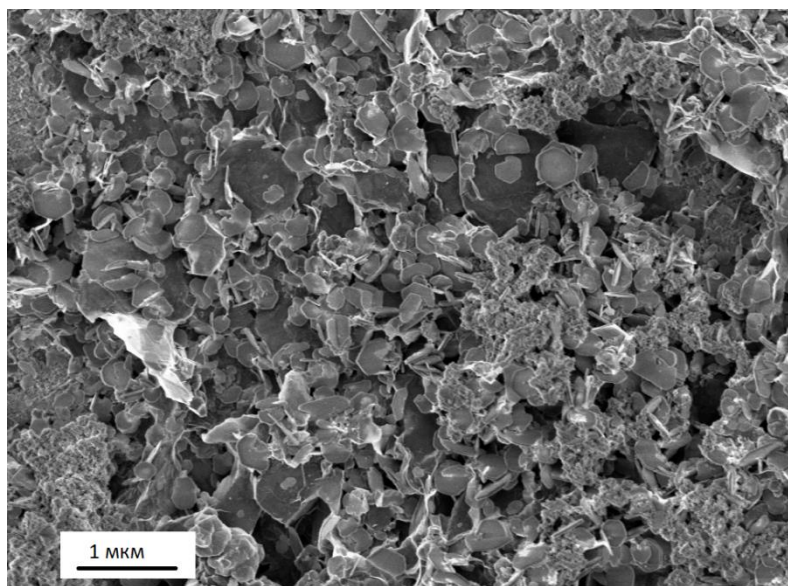
II.10 Синтез слоев нанокompозита гидроксида кобальта и восстановленного графена и исследование их электрохимических характеристик в реакции выделения водорода при электролизе воды в щелочной области

Реагентами для синтеза являлись водные раствор CoCl_2 с равновесным значением pH равным 6,3 и суспензия графена с концентрацией 2 мг на миллилитр в 0,5 М растворе NaBH_4 с равновесным значением pH равным примерно 9,5. При планировании экспериментов по синтезу с использованием этих реагентов предполагали, что на стадии обработки подложки в растворе CoCl_2 на поверхности будут адсорбировать катионы кобальта (II), которые при промывке от соли дистиллированной водой будут переходить в гидрат-гидроксильные комплексы. Эти комплексы, как известно [21], при обработке в растворе NaBH_4 , с одной стороны, могут взаимодействовать атомарным водородом, который выделяется в раствор при частичном разложении анионов BH_4^- с образованием наночастиц кобальта в степени окисления 0, и, с другой – являться центрами адсорбции (или по другой терминологии адгугуляции) наноллистов графена. Ожидалось, что данный образовавшийся после первого цикла слой может бы быть подложкой-матрицей для синтеза на нем последующих слоев нанокompозита в результате следующих циклов наслаивания.

Действительно, первые эксперименты показали, что при последовательной и многократной обработке подложки из никелевой фольги на ее поверхности образуется слой, который, как следует из электронно-микроскопических снимков состоит из 2D нанокристаллов с планарными размерами примерно 200-300 нм и толщиной около 20 нм, а также планарных микрочастиц с латеральными размерами примерно 0,2-0,8 мкм. По нашему мнению, с учетом результатов, например, работы [21] данные нанокристаллы следует отнести гидроксида кобальта (II,III), а планарные микрочастицы – наноллистам графена. В данной работе выполняли синтез методом ИН нанокристаллов гидроксида кобальта (II,III) с использованием аналогичных растворов реагентов, но без суспензии графена. При этом было показано, что несмотря на то, что в качестве одного из реагентов используется раствор восстановителя – NaBH_4 на поверхности подложки происходит рост слоя не металлического кобальта, а именно его гидроксида. В качестве объяснения

наблюдаемого эффекта в этой работе было сделано предположение об окислении образовавшегося в растворе восстановителя нанослоя металлического кобальта кислородом воздуха в процессе отмывки образца от избытка реагентов дистиллированной водой.

Изучение электрокаталитических свойств слоя нанокompозита, полученного на поверхности пеноникеля показало, что в процессе электролиза воды в щелочной области он характеризуется значением перенапряжения равным 212 мВ (рис. 26) и значением наклона Тафеля равным 128 мВ/дек (рис. 27). Эти значения указывают, по нашему мнению, на возможность создания с использованием предлагаемой методики синтеза высокоэффективных электрокатализаторов. Но для этого необходимо выполнить оптимизацию его состава путем варьирования концентраций растворов реагентов, числа циклов наслаивания, температуры прогрева образца перед проведением испытаний и т.д.



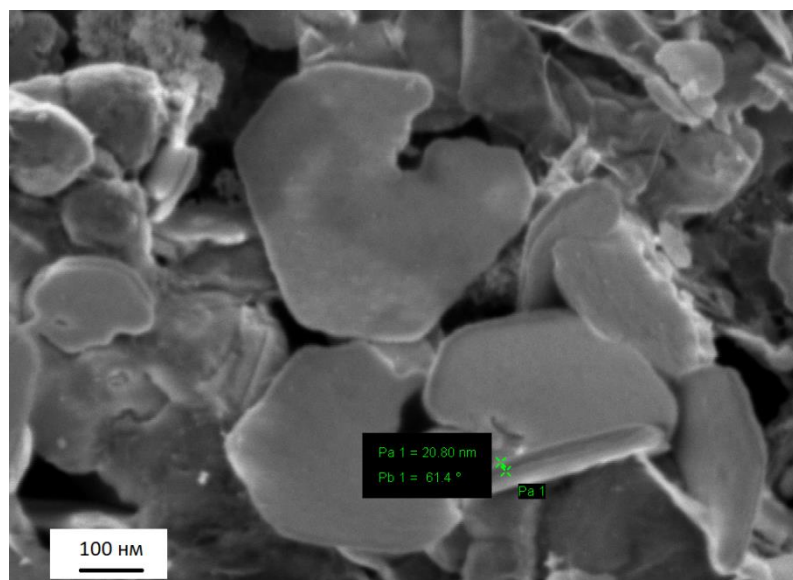


Рис. 25. Электронные микрофотографии, полученные методом СЭМ при различном увеличении, слоя нанокompозита гидроксида кобальта и графена, синтезированного на поверхности кремния в результате 30 циклов наслаивания с использованием раствора CoCl_2 и суспензии графена в растворе NaBH_4 .

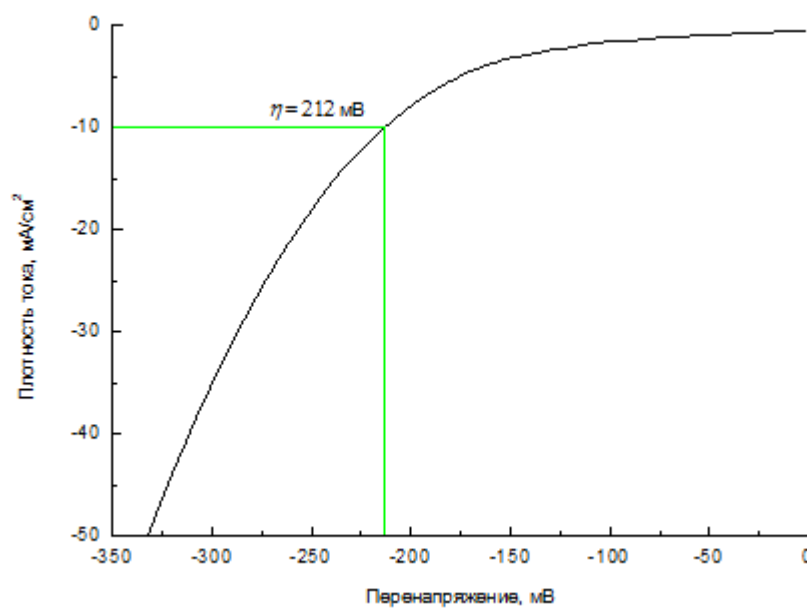


Рис. 26. Поляризационная кривая для электрода на основе пеноникеля с нанесенными в результате 30 циклов наслаивания слоем нанокompозита гидроксида кобальта и графена, полученная в 1 М растворе KOH .

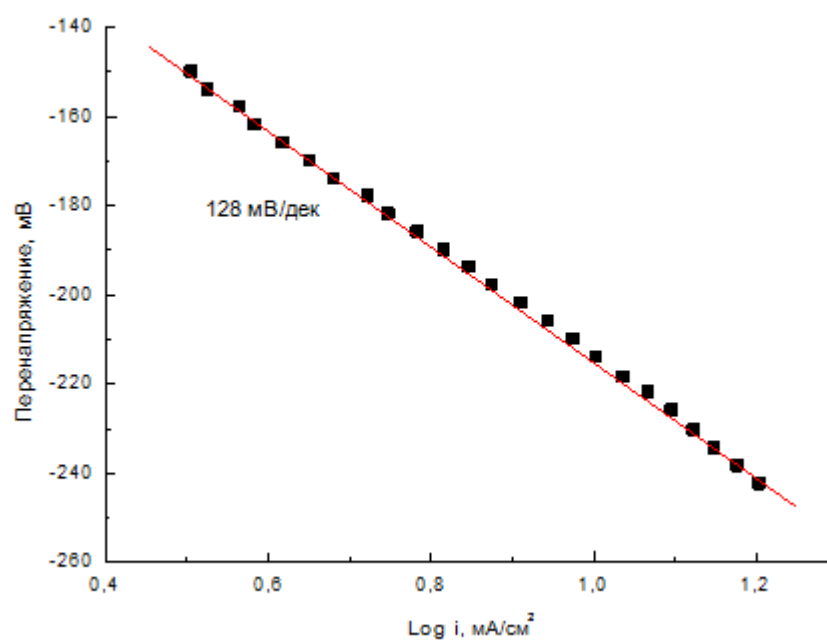


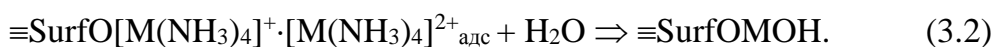
Рис. 27. Зависимость значения перенапряжения от логарифма плотности тока для электрода на основе пеноникеля с нанесенными в результате 30 циклов наслаивания слоем нанокompозита гидроксида кобальта и графена, измеренная 1 М растворе КОН.

Глава III. Обсуждение результатов

При обсуждении результатов, в первую очередь, отметим, что при обработке подложки в растворе аммиака меди, цинка или кадмия на поверхности протекают реакции адсорбции аммиачных комплексов $[M(NH_3)_4]^{2+}$ ($M - Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$) этих металлов:



Затем при промывке подложки в воде избыток соли удаляется с поверхности, адсорбированные аммиакаты разлагаются и на ней образуются гидрат-гидроксильные комплексы металлов:



Далее на стадии обработки в растворе соли Мора другое комплексное соединение - аммиакат железа (II) также адсорбируется на поверхности подложки и затем разрушается при промывке в дистиллированной воде вследствие чего на ней образуется слой гидроксида железа, содержащих катионы железа в степени окисления $2+$ и $3+$. Очевидно, что окисление катионов железа в условиях реакций ИН может происходить за счет реакции с кислородом воздуха как на стадии промывки водой, так и стадии обработки в растворе аммиака меди на втором цикле ИН. Важно, что образовавшийся слой гидратированных катионов железа в степени окисления $3+$ является сравнительно менее растворимым в выбранных условиях обработки реагентами и благодаря этому на поверхности формируется наносимое соединение. По мере проведения циклов ИН толщина такого слоя возрастает симбатно числу циклов ИН.

Обращает на себя внимание, что образовавшиеся в результате такого синтеза слои, содержащие катионы меди и железа или цинка и железа могут, как следует из приведенных в параграфе II.8 экспериментов вступать в реакцию с избытком раствора аммиака никеля с образованием слоев, которые кроме отмеченных катионов, уже содержат катионы никеля. По нашему мнению, это может происходить как за счет частичного растворения, например, катионов меди и цинка путем их комплексообразования в щелочном аммиачном растворе, так и за счет адсорбции и диффузии катионов никеля в кристаллическую структуру исходных

слоев. При этом атомная концентрация никеля в таком слое может, например, для образца, полученного обработкой раствором аммиаката никеля слоя, содержащего катионы цинка и железа, достигать 50 % от атомной концентрации железа. Именно, этот факт, по-видимому, определяет наиболее низкое значение перенапряжения в РВК для такого образца

Подводя итог проделанной работы следует также подчеркнуть возможность синтеза на поверхности подложек с использованием предложенных методик не только слоев оксидов (гидроксидов) отмеченных металлов, но и как следует из результатов, изложенных в п. II.10 их композитов с графеном. Несомненно, что эти результаты открывают новые возможности для прецизионного получения новых наноматериалов, но, очевидно, для достижения практически важных результатов следует выполнить более полную оптимизацию такого синтеза.

Основные результаты работы и выводы

1. При обработке подложки по методике ИН в растворах аммиаката меди с концентрацией 0,01 М и рН равным 9,5 и соли Мора с концентрацией 0,01 М и равновесным рН на поверхности образуется слой $\text{Cu}_{0,5}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, состоящий из нанокристаллов, имеющих морфологию наностержней диаметром около 5 нм и длиной до 20-30 нм.

2. При обработке подложки по методике ИН в растворах аммиаката кадмия с концентрацией 0,01 М и рН равным 9,0 и соли Мора с концентрацией 0,01 М и равновесным рН на поверхности образуется слой $\text{Cd}_{0,1}\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)(OH)}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, состоящий из нанокристаллов, имеющих морфологию наноллистов толщиной примерно 10 нм и планарным размером до 200 нм.

3. Обработка подложек со слоями $\text{Cu}_{0,5}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe(OH)}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированными в результате 30 циклов ИН, в растворе аммиаката никеля изменяет морфологию исходных нанокристаллов. При этом, как следует из примера обработки в данном растворе слоя $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe(OH)}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, часть катионов цинка растворяется, катионы никеля входят в его состав и суммарный состав образующегося соединения может быть представлен как $\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe(OH)}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

4. Изучение электрокаталитических свойств слоев $\text{M}_x\text{Ni}_y\text{FeO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [М – Cu(II), Zn(II)] в реакции выделения кислорода при электролизе воды в щелочной области показало, что образцы, содержащие катионы никеля и меди характеризуются значением перенапряжения равным 337 мВ, а содержащие катионы никеля и цинка – 286 мВ.

5. При послойном синтезе с использованием водных раствора CoCl_2 и суспензии графена в растворе NaBH_4 на поверхности подложки образуется слой нанокompозита, состоящий из 2D нанокристаллов гидроксида кобальта и наноллистов графена. Как следует из результатов исследования образца, полученного в результате 30 циклов наслаивания, данный слой проявляет электрокаталитические свойства в реакции выделения водорода при электролизе воды в щелочной области и характеризуется при токе $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ значением перенапряжения равным 212 мВ.

Список литературы:

1. Castner, D.G., Ratner B.D. Biomedical surface science: foundations to frontiers, — Surf. Sci. 500, 28–60., 2002.
2. Lord M.S., Foss M., Besenbacher F. Influence of nanoscale surface topography on protein adsorption and cellular response, — Nano Today, vol. 5, pp. 66-78, 2010.
3. Koegler P., Clayton A., Thissen H., Santos GNC, Kingshott P. The influence of nanostructured materials on biointerfacial interactions. — Adv Drug Deliv Rev., 64, 2012.
4. Алесковский В.Б., Кольцов С.И. Взаимодействия четыреххлористого титана с кремнеземом. — Журнал прикладной химии. Т. 40. С. 907-916, 1967.
5. Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого германия с силикагелем. — Журнал прикладной химии. Т. 42. С. 1950-1956, 1969.
6. Suntola T. Atomic layer epitaxy — Mater. Sci. Rep. V. 4. P. 261-312. 1989.
7. Nicolau, Y. F. Патент U.S. Patent 4, 675, 207-A.
8. Толстой, В. П.; Богданова, Л. П.; Митюкова, Г. В. Авт. свид. N 1386600 СССР, 1988.
9. Толстой В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии. — Успехи химии. № 2. С. 183-199, 2006.
10. Baig F. et. al., Effect of anionic bath temperature on morphology and photo electrochemical properties of Cu_2O deposited by SILAR, — Materials Science in Semiconductor Processing, 88, p. 35–39, 2018.
11. Толстой В. П. Синтез методом ионного наслаивания сверхтонких слоев $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на поверхности кремния. — Ж. неорг. химии. Т. 38, С. 1146-1148, 1993.
12. Толстой В. П. Синтез методом ИН на поверхности силикагеля слоев $\text{Ce}_4\text{MnOx} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — Ж. приклад. химии. Т. 75. С. 673-675, 2002.
13. Толстой В. П., Степаненко И.В. Окислительно-восстановительные реакции в слое адсорбированных ионов Fe^{2+} и CrO_4^{2-} и синтез методом ионного наслаивания нанослоев двойного гидроксида Fe^{3+} , Cr^{3+} . — Ж. общ. химии. Т. 75. С. 53-55. 2005.

14. Popkov V. I., Tolstoy V. P., Semenov V. G., Synthesis of phase-pure superparamagnetic nanoparticles of ZnFe_2O_4 via thermal decomposition of zinc-iron layered double hydroxysulphate, — *Journal of Alloys and Compounds* 813 (2020) 152-179.
15. Yan Gao, Fengxia Wu, Hu Chen, Highly efficient $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_y$ / CP electrode prepared via simple soaking and heating treatments for electrocatalytic water oxidation — *Journal of Energy Chemistry* 26, 428–432, 2017.
16. Ya Yan, Xia B.Y., Zhao B., Wang X., A review on noble-metal-free bifunctional heterogeneous catalysts for overall electrochemical water splitting, — *J. Mater. Chem., A* 4, 2016.
17. Chuangang Hu, Xiaoyi Chen, Earth-abundant carbon catalysts for renewable generation of clean energy from sunlight and water, — *Nano Energy*, Volume 41, 367-376, 2017.
18. Y. Yan, B. Xia, Z. Xu, X. Wang, Recent sulfides as advanced electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, — *ACS Catalysis*, v. 4, 1693- 1705, 2014.
19. J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting, — *Adv. Mater.*, 28, 215–230, 2016.
20. Stoller M. D., Ruoff R. S., Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors, — *Energy & Environmental Science*. V. 3. P. 1294-1301. 2010.
21. V.P. Tolstoy, A.A. Lobinsky, M.V. Kaneva, Features of inorganic nanocrystals formation in conditions of successive ionic layers deposition in water solutions and the Co(II)Co(III) 2D layered double hydroxide synthesis, — *Journal of Molecular Liquids* 282, p. 32–38. 2019.
22. Vilekar, S. A., Fishtik, I. & Datta, R. Kinetics of the hydrogen electrode reaction. — *J. Electrochem. Soc.* 157, p. 1040-1050, 2010.
23. Gileadi E., *Electrode Kinetics, for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientist*. — VCH Publishers, Inc. p. 4-6, 1993.
24. Bagotsky V. S., *Fundamentals of electrochemistry*, — John Wiley & sons, 2 edn, 2006.

25. Ge J., Isgor, O. B. Effects of Tafel slope, exchange current density and electrode potential on the corrosion of steel in concrete. — *Materials and Corrosion* 58, 573-582, 2007.
26. Cook T. R., Dogutan D. K., Reece S. Y., Surendranath Y., Teets T. S., Nocera D. G., Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds. — *Chem. Rev.* 110, 6474– 6502, 2010.
27. Koper T., Hydrogen electrocatalysis: a basic solution. — *Nat. Chem.*, 5, 255– 256, 2013.
28. Zeng K., Zhang D., Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. — *Prog. Energy Combust. Sci.*, 36, 307– 326, 2010.
29. Walter M. G., Warren E. L., McKone J. R., Boettcher S. W., Q. Mi, Solar water splitting cells. — *Chem. Rev.*, 110, 6446– 6473, 2010.
30. Zeng K., Zhang D., Recent Progress in Alkaline Water Electrolysis for Hydrogen Production and Applications. — *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 307-326, 2010.
31. Danilovic N., Subbaraman R., Strmcnik D., K.C. Chang, Paulikas A. P., Stamenkovic V. R., Enhancing the alkaline hydrogen evolution reaction activity through the bifunctionality of Ni(OH)_2 /metal catalysts. — *Chem. Int. Ed.*, 51, 2012.
32. Habrioux A., Morais C., Teko W. Napporn and Boniface Kokoh, Recent trends in hydrogen and oxygen electrocatalysis for anion exchange membrane technologies, — *Catalysts*, 5, 310-348, 2015.
33. Jiao Y., Zheng Y., Jaroniec M., Qiao S. Z., Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. — *Chem. Soc. Rev.*, 44, 2060– 2086, 2015.
34. Wang H., Lee H.-W., Deng Y., Lu Z., Hsu P.-C., Liu Y., Lin D., Cui Y., Bifunctional non-noble metal oxide nanoparticle electrocatalysts through lithium-induced conversion for overall water splitting. — *Nat. Commun.*, 6, 7261. 2015.
35. Wang D.-Y., Gong M., Chou H.-L., Pan C.-J., Highly active and stable hybrid catalyst of cobalt-doped FeS_2 nanosheets-carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction. — *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 1587 – 1592. 2015.

36. Li J., Yan M., Zhou X., Huang Z. Q., Xia Z., Chang C. R., Mechanistic Insights on Ternary $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}$ for Hydrogen Evolution and Their Hybrids with Graphene as Highly Efficient and Robust Catalysts for Overall Water Splitting. — *Adv. Funct. Mater.*, 26, 6785– 6796, 2016.
37. Liu X., Dai L., Erratum: Carbon-based metal-free catalysts. — *Nature Reviews Materials* 1, 2016.
38. Geim A. K., Novoselov K. S., The rise of graphene. — *Nature Mater* 6, 183– 191, 2007.
39. Wang H., Dai H., Strongly coupled inorganic–nano-carbon hybrid materials for energy storage. — *Chem. Soc. Rev.*, 42, 3088– 3113, 2013.
40. Duan J., Chen S., Jaroniec M., Qiao S. Z., Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic — Processes *ACS Catal.*, 5, 5207– 5234, 2015.
41. Biswas C., Lee Y. H., Graphene Versus Carbon Nanotubes in Electronic Devices. — *Adv. Funct. Mater.*, 21, 3806– 3826, 2011.
42. Wang H., Maiyalagan T., Wang X., Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. — *ACS Catal.*, 2, 781 – 794, 2012.
43. Xia B., Yan Y., Wang X., Lou D. X. W., Recent progress on graphene-based hybrid electrocatalysts. — *Mater. Horiz.*, 1, 379– 399, 2014.
44. Zheng Y., Jiao Y., Li L. H., Xing T., Chen Y., Jaroniec M., Toward design of synergistically active carbon-based catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution. — *ACS Nano*, 8, 5290– 5296, 2014.
45. Fei H., Dong J., Arellano-Jiménez M. J., Ye G., Kim N. D., Samuel E. L., Peng Z., Zhu Z., Qin F., Bao J., Atomic cobalt on nitrogen-doped graphene for hydrogen generation, — *Nat. Commun.*, 6, 68-86, 2015.
46. Jiao Y., Zheng Y., Davey K., Qiao S.-Z., Activity origin and catalyst design principles for electrocatalytic hydrogen evolution on heteroatom-doped graphene. — *Nat. Energy*, 1, 16130, 2016.
47. Derycke V., Martel R., Appenzeller J., Avouris P., Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors. — *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2773– 2775, 2002.

48. Chen W., Chen S., Qi D. C., Gao X. Y., Surface Transfer p-Type Doping of Epitaxial Graphene. — *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 10418– 10422, 2007.
49. Jiao Y., Zheng Y., Jaroniec M., Qiao S. Z., Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. — *Chem. Soc. Rev.*, 44, 2060– 2086, 2015.
50. Li N., Cao M., Hu C., Review on the latest design of graphene-based inorganic materials. — *Nanoscale*, 4, 6205– 6218, 2012.
51. Zheng Y., Jaroniec M., Design of electrocatalysts for energy conversion reactions. — *Chem. Soc. Rev.*, 44, 2060– 2086, 2015.
52. Xu K., Chen P., Li X., Tong Y., Metallic Nickel Nitride Nanosheets Realizing Enhanced Electrochemical Water Oxidation. — *J. of Solid State Chem.*, 256, 124–129, 2017.
53. Shinagawa T., Garcia-Esparza A.T., Takanabe K., Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. — *Scientific Reports*, 5, 13801, 2015.
54. Gong M., Dai H., A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts. — *Nano Res.*, 8, 23– 39, 2015.
55. Long X., Li J., Xiao S., Yan K., Wang Z., Chen H., Yang S., A strongly coupled graphene and FeNi double hydroxide hybrid as an excellent electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. — *Angew. Chem.* 126, 7714– 7718, 2014.
56. Mao S., Wen Z., Huang T., Hou Y., Chen J., High-performance bi-functional electrocatalysts of 3D crumpled graphene–cobalt oxide nanohybrids for oxygen reduction and evolution reactions. — *Energy Environ. Sci.*, 7, 609 – 616, 2014.
57. Tang C., Wang H. S., Wang H. F., Zhang Q., Tian G. L., Nie J. Q., Wei F., Spatially Confined Hybridization of Nanometer-Sized NiFe Hydroxides into Nitrogen-Doped Graphene Frameworks Leading to Superior Oxygen Evolution Reactivity. — *Adv. Mater.*, 27, 4516– 4522, 2015.
58. Chen S., Duan J., Han W., Qiao S. Z., Cobalt carbonate hydroxide/C: an efficient dual electrocatalyst for oxygen reduction/evolution reactions. — *Chem. Commun.*, 50, 207– 209, 2014.

59. Wang H. S., Tang C., Wang H. F., Zhang Q., Tian G. L., Fabrication of NiFe layered double hydroxide with well-defined laminar superstructure as highly efficient oxygen evolution electrocatalysts, — *Adv. Mater.*, 27, 4516–4522, 2015.
60. Yan Ya, Xia B.Y., Zhao B., Wang X., A review on noble-metal-free bifunctional heterogeneous catalysts for overall electrochemical water splitting, — *J. Mater. Chem. A* 4, 17587–17603, 2016.
61. Amol R. Jadhav, Harshad A. Bandal, Ashif H. Tamboli, Hern Kim, Environment friendly hydrothermal synthesis of carbon–Co₃O₄ nanorods composite as an efficient catalyst for oxygen evolution reaction. — *Journal of Energy Chemistry*, 26, 695–702, 2017.
62. Deng S., Shen S., Zhong Y., Zhang K., Wu J., Wang X., Assembling Co₉S₈ nanoflakes on Co₃O₄ nanowires as advanced core/shell electrocatalysts for oxygen evolution reaction. — *Journal of Energy Chemistry*, 26, 1203–1209, 2017.
63. Hao G., Wang W., Gao G., Zhao Q., Li J., Preparation of nanostructured mesoporous NiCo₂O₄ and its electrocatalytic activities for water oxidation. — *Journal of Energy Chemistry*, 24, 271–277, 2015.
64. Gliech M., Bergmann A., Spöri C., Synthesis–structure correlations of manganese–cobalt mixed metal oxide nanoparticles. — *Journal of Energy Chemistry*, 25, 278–281, 2016.
65. Gao Y., Wu F., Chen H., Highly efficient Fe_xNi_{1-x}O_y/CP electrode prepared via simple soaking and heating treatments for electrocatalytic water oxidation. — *Journal of Energy Chemistry*, 26, 428–432, 2017.
66. Zhu Y., Wang Y., Facile and controllable synthesis at an ionic layer level of high-performance NiFe-based nanofilm electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline electrolyte, — *Electrochemistry Communications*, 86, 38–42, 2018.
67. Liu S., Liu B., Finely prepared and optimized Co/Fe double hydroxide nanofilms at an ionic layer level on rough Cu substrates for efficient oxygen evolution reaction. — *Applied Surface Science*, 478, 615–622, 2019.
68. Lee Y.S., Chua D., Brandt R.E., Siah S.C., Li J.V., Mailoa J.P., Buonassisi T., Atomic layer deposited gallium oxide buffer layer enables 1.2 V open-circuit voltage in cuprous oxide solar cells. — *Adv. Mater.* 26, 4704–4710, 2014.

69. Jang J., Chung S., Kang H., Subramanian V., P-type Cu and Cu₂O transistors derived from a sol–gel, copper (II) acetate monohydrate precursor. — *Thin Solid Films*, 600, 157–161, 2016.
70. Hu X., Gao F., Xiang Y., Wu H., Zheng X., Jiang J., Li J., Yang H., Influence of oxygen pressure on the structural and electrical properties of CuO thin films prepared by pulsed laser deposition. — *Mater. Lett.* 176, 282–284, 2016.
71. Ashida A., Sato S., Yoshimura T., Fujimura N., Control of native acceptor density in epitaxial Cu₂O thin films grown by electrochemical deposition, — *J. Cryst. Growth*, 468, 245–248, 2017.
72. Xu H., Dong J., Chen C., One-step chemical bath deposition and photocatalytic activity of Cu₂O thin films with orientation and size controlled by a chelating agent, — *Mater. Chem. Phys.* 143, 713–719, 2014.
73. Ricardo C.L.A., D’Incau M., Leoni M., Malerba C., Mittiga A., Scardi P., Structural properties of RF-magnetron sputtered Cu₂O thin films. — *Thin Solid Films*, 520, 280–286, 2011.
74. Al-Kuhaili M.F., Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O). — *Vacuum*, 82, 623–629, 2008.
75. Толстой В. П., Молотилкина Е. В., Синтез методом ионного наплаивания на поверхности кремния и плавленого кварца нанослоев пероксида меди. — *Журнал неорганической химии*, №3, с. 388-391, 1991.
76. Ravichandran *et al.*: Morphology, Bandgap, and Grain Size Tailoring in Cu₂O Thin Film by SILAR Method. — *Transaktions on nanotechnology*, vol. 14, 108-112, 2015.
77. Dhanabalan, Ravichandran, Effect of Co doped material on the structural, optical and magnetic properties of Cu₂O thin films by SILAR technique. — *J Mater Sci, Mater Electron*, 28, 4431–4439, 2017.
78. Altindemir G., Gumus C., Cu₂O thin films prepared by using four different copper salts at a low temperature: An investigation of their physical properties. — *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107, 2020.
79. Baig F. et al, Effect of anionic bath temperature on morphology and photo electrochemical properties of Cu₂O deposited by SILAR. — *Materials Science in Semiconductor Processing*, 88, 35–39, 2018.

80. Ozaslan D., The effect of annealing temperature on the physical properties of Cu_2O thin film deposited by SILAR method. — *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 580, 411922, 2020.
81. Dhanabalan K. et. al., Effect of Co doped material on the structural, optical and magnetic properties of Cu_2O thin films by SILAR technique. — *J Mater Sci: Mater Electron*, 28, 4431–4439, 2017.
82. Satheeskumar S., Enhancing the structural, optical and magnetic properties of Cu_2O films deposited using a SILAR technique through Fe-doping. — *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 9354–9360, 2018.
83. Ma Z., Zhang Y., Reaction mechanism for oxygen evolution on RuO_2 , IrO_2 , and $\text{RuO}_2@\text{IrO}_2$ core-shell nanocatalysts. — *J. Electroanal. Chem.*, 819, 296-305, 2018.
84. Wang H., Lee H.-W., Bifunctional non-noble metal oxide nanoparticle electrocatalysts through lithium-induced conversion for overall water splitting. — *Nat. Commun.*, 6, 7261, 2015.
85. Krehula S., Ristic M., Influence of Fe (III) doping on the crystal structure and properties of hydrothermally prepared $\text{b-Ni}(\text{OH})_2$ nanostructures. — *J. Alloy. Comp.*, 750, 687-695, 2018.
86. Zhenhu L., Yurong M., Limin Q., Formation of nickel-doped magnetite hollow nanospheres with high specific surface area and superior removal capability for organic molecules. — *Nanotechnology*, 27, 485601-485612, 2016.
87. Bandal H.A., Jadhav A.R., Kim H., Facile synthesis of bicontinuous Ni_3Fe alloy for efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction. — *J. Alloy. Comp.*, 726, 875-884, 2017.
88. Wu G., Chen W., Hierarchical Fe-doped NiO_x nanotubes assembled from ultrathin nanosheets containing trivalent nickel for oxygen evolution reaction. — *Nanomater. Energy*, 38, 167-174, 2017.
89. Liu Q., Wang H., Wang X., Bifunctional $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ layered double hydroxides/Ni foam electrodes for high efficient overall water splitting: a study on compositional tuning and valence state evolution. — *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 5560-5568, 2017.

90. Hunter B.M., Blakemore J.D., Highly active mixed-metal nanosheet water oxidation catalysts made by pulsed-laser ablation in liquids. — *J. Am. Chem. Soc.* 136, 13118-13121, 2014.
91. Jiang L., Liu J., Zuo K., Performance of layered double hydroxides intercalated with acetate as biodenitrification carbon source: the effects of metal ions and particle size. — *Bioresour. Technol.*, 259, 99-103, 2018.
92. Zhou Q., Chen Y., Active site-enriched iron-doped nickel/cobalt hydroxide nanosheets for enhanced oxygen evolution reaction. — *ACS Catal.*, 8(6), 5382-5390, 2018.
93. Gorlin M., Gliech M., Dynamical changes of a Ni-Fe oxide water splitting catalyst investigated at different pH. — *Catal. Today*, 262, 65-73, 2016.
94. Lu X., Zhao C., Electrodeposition of hierarchically structured three dimensional nickel-iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities. — *Nat. Commun.*, 6, 1-7, 2015.
95. Zhang D., Jiang C., Sun Y. E., Zhou Q., Layer-by-layer self-assembly of tricobalt tetroxide-polymer nanocomposite toward high-performance humidity sensing. — *J. Alloy. Comp.*, 711, 652-658, 2017.
96. Zhenhu L., Yurong M., Limin Q., Formation of nickel-doped magnetite hollow nanospheres with high specific surface area and superior removal capability for organic molecules. — *Nanotechnology*, 27, 485601-485612, 2016.
97. Mutkule S.U., Navale S.T., Solution-processed nickel oxide films and their liquefied petroleum gas sensing activity. — *J. Alloy. Comp.*, 695, 2008-2015, 2017.
98. Kodintsev I., Tolstoy V., Lobinsky A., A. Room temperature synthesis of composite nanolayer consisting of AgMnO₂ delafossite nanosheets and Ag nanoparticles by successive ionic layer deposition and their electrochemical properties. — *Mater. Lett.*, 196, 54-56, 2017.
99. Chen Z., Coleman X., Kronawitter Y., Xiaofang Y., Peng Z., Nan Y. Bruce E. Koel, Activity of pure and transition metal-modified CoOOH for the oxygen evolution reaction in an alkaline medium. — *J. Mater. Chem. A.*, 5, 842-850, 2017.
100. Parvez K., Wu Z.S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X., Müllen K. K, Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts, — *J. ACS*, 23, 6083-6091, 2014.

